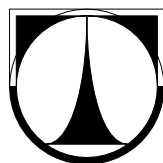


**TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI**  
Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií



## BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Liberec 2012

**Lucie Hubáčková**

# **TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI**

Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií

Studijní program: B3942 – Nanotechnologie

Studijní obor: 3942R002– Nanomateriály

## **Speciální sloučeniny pro katalytickou přípravu uhlíkových nanočástic**

## **Special compounds for catalytic preparation for carbon nanoparticles**

### **Bakalářská práce**

Autor:

**Lucie Hubáčková**

Vedoucí práce:

Ing. Jan Grégr

Konzultant:

Ing. Eva Košťáková Ph.D.

V Liberci 18. 5. 2012

# PROHLÁŠENÍ

Byla jsem seznámena s tím, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé bakalářské práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li bakalářskou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědoma povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Bakalářskou práci jsem vypracovala samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím bakalářské práce a konzultantem.

Datum: 18. 5. 2012

Podpis

# ANOTACE

V této práci jsme připravovali katalyzátory pro syntézu uhlíkových nanočástic. Jako substrát pro růst uhlíkových nanočástic byla použita keramika s vrstvami katalyzátorů. Katalyzátory byly připraveny laboratorně a to: fosforečnany přechodných kovů, jejich vzájemné směsi a směsi s fosforečnanem hlinitým, oxidy přechodných kovů, směsné oxidy ferritového typu a směsi oxidů s molybdenanem amonným. Pro syntézu uhlíkových nanočástic byla použita metoda CVD laboratorním zařízením KNT FT. Výsledky experimentů byly hodnoceny na základě SEM snímků připravených uhlíkových nanočástic, u nichž byly hodnoceny tvary, typy a rozměry uhlíkových nanotrubic.

**Klíčová slova:** uhlíkové nanotrubičky, metoda CVD, fosforečnany

# ANNOTATION

In this work we have been making ready the catalysts for synthesis of carbonaceous nanoparticles. Substratum for grow carbonaceous nanoparticles has been used ceramics with layers of catalysts. These catalysts have been prepared in laboratory: phosphates transition metals, their mutual mixtures with aluminium phosphate, oxides transition metals, blending oxides of ferrite type and mixtures oxides with ammonium molybdate. For synthesis of carbonaceous nanoparticles eas used the method CVD in laboratory complex Technical University in Liberec, Faculty of textile, Department of unwoven textiles. Result of experiments have been evaluated on the foundation SEM stills produce carbonaceous nanoparticles, in them were evaluated forms, types and proportions carbonaceous nanotubes.

**Keywords:** carbonaceous nanotubes, method of CVD, phosphates

## **Poděkování**

Chtěla bych poděkovat zejména panu Ing. Janu Grégrovi za pomoc, podporu a nápady při zpracování této bakalářské práce. Další poděkování patří také paní Ing. Evě Košťákové Ph.D. při pěstování uhlíkových nanotrubic. Poděkovat bych chtěla také panu Mgr. Martinovi Slavíkovi Ph.D. za technickou podporu při použití programu Zotero, dále panu Ing. Martinovi Stuchlíkovi za výsledky z RFA metody. V neposlední řadě pak děkuji panu Ing. Pavlu Kejzlarovi za pomoc při vyhotovení SEM snímků.

**Rozsah práce:**

Počet stran textu: 44

Počet obrázků: 39

Počet tabulek: 1

Počet grafů: 4

## Obsah

1. Úvod .....	8
2. Teoretická část .....	8
<b>2.1 Formy uhlíku .....</b>	<b>8</b>
2.1.1 Nanotrubice .....	10
2.1.2 Druhy uhlíkových nanotrubic .....	10
2.1.3 Vlastnosti uhlíkových nanotrubic .....	13
2.1.4 Použití uhlíkových nanotrubic .....	14
<b>2.2 Metody výroby nanotrubic.....</b>	<b>18</b>
2.2.1 Elektrický oblouk .....	18
2.2.2 Laserová ablace .....	20
2.2.3 Chemická depozice par (CVD) .....	21
<b>2.3 Katalyzátory .....</b>	<b>23</b>
2.3.1 Teoretické principy katalyzátorů pro výrobu uhlíkových nanotrubic.....	23
2.3.2 Princip katalýzy a růst nanotrubic .....	24
<b>2.4 Používané katalyzátory .....</b>	<b>26</b>
2.4.1 Katalyzátory obsahující železo .....	26
2.4.2 Katalyzátory obsahující hliník .....	27
2.4.3 Katalyzátory obsahující kobalt.....	27
2.4.4 Katalyzátory obsahující nikl .....	28
2.4.5 Katalyzátory na bázi ostatních kovů a směsí .....	28
<b>2.5 RFA metoda .....</b>	<b>29</b>
3. Praktická část .....	31
<b>3.1 Příprava speciálních anorganických sloučenin pro katalýzu .....</b>	<b>31</b>
3.1.1 Fosforečnany .....	31
3.1.2 Oxidy .....	33
<b>3.2 Podložky .....</b>	<b>34</b>
<b>3.3 RFA výsledky z podložek .....</b>	<b>34</b>
<b>3.4 Vlastní pěstování CNT (uhlíkových nanotrubic) .....</b>	<b>37</b>
<b>3.5 SEM snímky produktů .....</b>	<b>39</b>
4. Závěr .....	49
5. Literatura .....	51
6. Příloha .....	55

# 1. Úvod

Problematika katalyzátorů pro výrobu nanotrubic je na TUL studována zhruba dva roky. Tato tematika byla řešena v rámci dvou absolventských prací. V rámci diplomové práce M. Chotěbora [8] byly použity přírodní horniny s obsahem přechodových kovů. V bakalářské práci R. Janstý [9] byl vyzkoušen jako katalyzátor NIKROTHAL80 (materiál na bázi niklu) a CUPROTHAL (slitina mědi a niklu). Katalyzátory na bázi fosforečnanů přechodových kovů nebyly dosud na TUL studovány. Fosforečnany byly vybrány pro jejich vysokou stabilitu a omezené uvolňování kationů přechodných kovů. Jako substrát byly zhotoveny keramické destičky. Katalyzátory ve formě prášku byly nanесeny na povrch nevypálené keramiky a společně vypáleny při teplotě 980 °C. Zařízení pro syntézu uhlíkových částic a optimalizace podmínek syntézy byla využita podle zkušeností z práce [8]. Výsledné produkty byly hodnoceny na základě snímků SEM na pracovišti FS.

## 2. Teoretická část

Uhlíkové nanotrubičky byly vyrobeny jako vedlejší produkt fullerenů a nyní jsou důležité pro své fyzikální a chemické vlastnosti. První uhlíková vlákna vyrobil Morinobu Endo v roce 1970. Nicméně tyto vlákna nedokázaly splnit rozměrové požadavky a tak byl nakonec považován za barreten ( $C_8H_8$ ). V roce 1991 objevil Sumio Iijima první nanotrubice. Tyto nanotrubičky byly MWNT [14]. O dva roky později Iijima a Ichihashi syntetizovali SWNT [42].

### 2.1 Formy uhlíku

Uhlík je chemický prvek a je to nekov. Uhlík se vyskytuje v několika formách. V přírodní formě se vyskytuje jako diamant a grafit. Diamant krystalizuje v kubické soustavě, nejčastěji v osmistěnech. Jeho krystaly jsou buď bezbarvé a průhledné anebo různě zbarvené. Dobře lámou světlo a mají hustotu  $3,51 \text{ g/cm}^3$ . Na každém uhlíku jsou kovalentně vázány další čtyři atomy uhlíky. Struktura

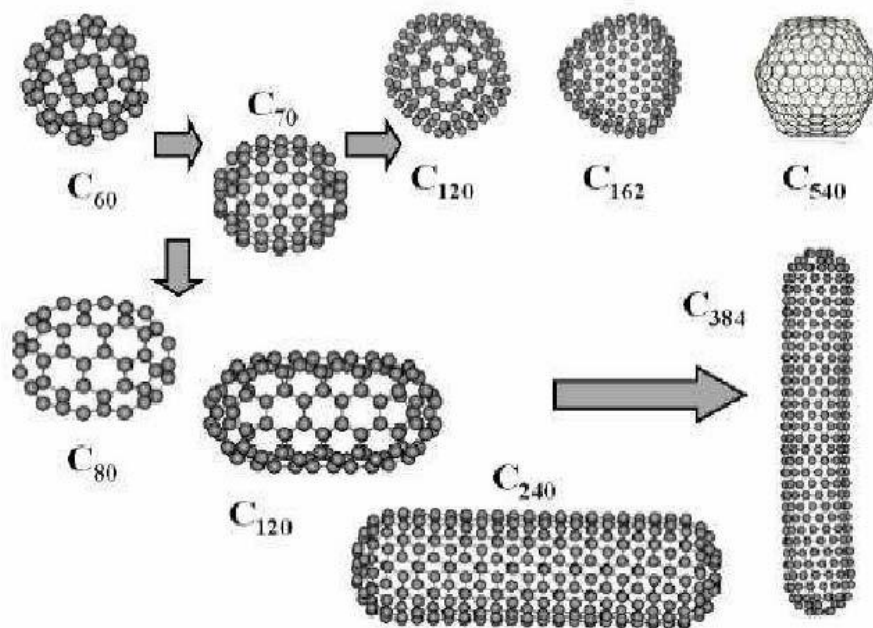


diamantu a velká pevnost vazeb způsobuje mimořádnou tvrdost (nejtvrdší přírodní látka, 10. člen Mohsovy stupnice tvrdosti), vysokou teplotu tání ( $3500^{\circ}\text{C}$ ) a nízkou chemickou reaktivitu. Diamant je elektricky nevodivý [3].

Grafit (tuha) má vrstevnatou strukturu, která způsobuje výraznou anizotropii jeho fyzikálních vlastností, např. elektrická a tepelná vodivost je mnohem větší ve směru vrstev než ve směru kolmém na ně. Vrstevnatá struktura ovlivňuje také chemické vlastnosti. Krystaly tuhy jsou měkké (tvrdost v Mohsově stupnici 0,5 – 1), šupinaté a lehce štípatelné podél vrstev. Každý uhlíkový atom je v tuze vázaný třemi kovalentními  $\sigma$ -vazbami s třemi sousedními atomy. Protože atomy uhlíku jsou v grafitu uspořádané méně těsně než v diamantu, jeho hustota ( $2,25 \text{ g/cm}^3$ ) je v porovnání s hustotou diamantu menší [3].

V roce 2004 se vědcům poprvé podařilo vyrobit grafen, který má uspořádání uhlíku podobné jako grafit. Je to materiál složený z jedné nebo dvou vrstev atomů uhlíku, které jsou uspořádány do pravidelné struktury šestiúhelníku vazbami  $\text{sp}^2$ . Jednoatomová vrstva bez příměsí vykazuje vysokou elektrickou vodivost, dvouatomová se chová podobně jako polovodiče. Grafen je nejtenčí a současně nejpevnější materiál [35]. Uhlíkové nanotrubičky jsou složeny z grafenu stočeného do válce. Používá se při výrobě pevných a zároveň lehkých materiálů [36].

Další formou uhlíku je fulleren. Tento typ uhlíku byl objeven v roce 1996 (David Jones). Fullereny byly pojmenovány podle Richarda Buckminstera Fullerena. Jsou to sférické molekuly, skládající se z dvanácti pětičlenných a různého počtu šestičlenných uhlíkových cyklů. Zatím nejstabilnější a nejvíce používaný je fulleren  $\text{C}_{60}$ . Jedná se o nejmenší známý fulleren, ve kterém pětičlenné kruhy navzájem nesdílejí žádný atom [19]. Jsou známy další typy fullerenu (obr. 1), nejméně stabilním a nejmenším je  $\text{C}_{20}$ .



Obr. 1.: Typy Fullerenů [12]

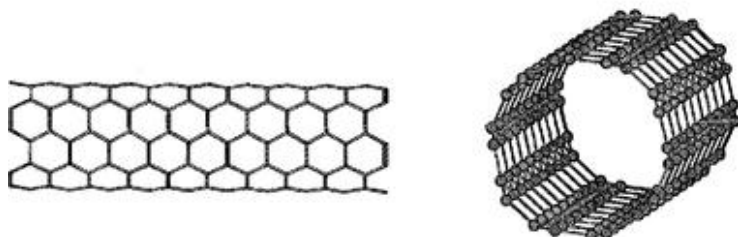
### 2.1.1 Nanotrubice

Nanotrubice jsou „válcovité fullereny“ a patří mezi nejčastěji používané stavební prvky nanomateriálů.

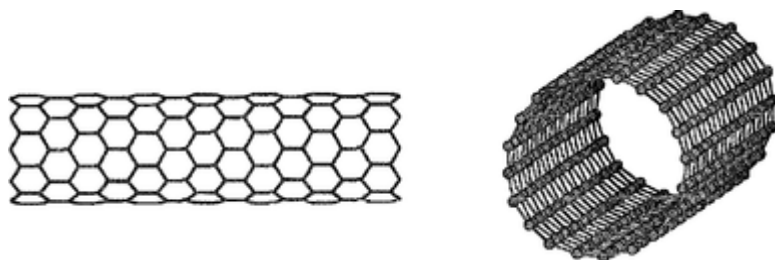
Nanotrubice objevil v roce 1991 Sumio Iijima. Nanotrubice jsou zajímavé pro svůj tvar, velikost a pro své fyzikální a chemické vlastnosti. Nanotrubice se skládá z grafitových vrstev, ve tvaru šestiúhelníku, zabalených do válce o průměru od 2 nm do 100 nm. Chemické vazby jsou především  $sp^2$  a jsou podobné vazbám z grafitu. Jednotlivé nanotrubice jsou vzájemně vázány Van der Walsovými silami pomocí  $\pi$  vazeb. Vykazují mimořádnou pevnost a mají unikátní elektrické vlastnosti. Jsou velmi účinnými vodiči tepla, mají velký poměr mezi délkou a průměrem. Nanotrubice nalézají velké uplatnění v elektronice, medicíně, strojírenství, optice a v dalších oborech. Nanomateriály se uplatňují pro ploché displeje, vodivé plasty, super kompozitní vlákna, supravodiče a baterie [33].

### 2.1.2 Druhy uhlíkových nanotubic

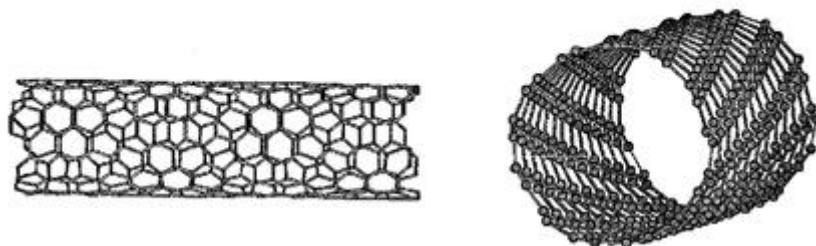
Nanotrubice mají tři možné struktury, jedna z nich je cikcak - zigzag patrná na obr. 3, další je židlička - armchair (obr. 2) a poslední je chirální tvar (chiral) na obr. 4 [26].



Obr. 2.: Struktura židličkovitá [39]



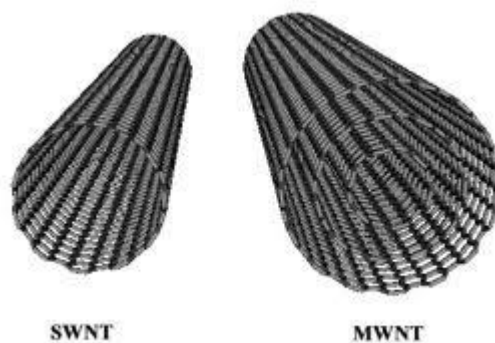
Obr. 3.: Struktura zigzag [39]



Obr. 4.: Struktura chirální [39]

Při použití metody CVD (chemical vapor deposition) vznikají nanotrubice typu jednotěnné neboli Single wall nanotubes (SWNT) a víceštěnné neboli Multi wall nanotubes (MWNT). SWNT jsou uhlíkové nanotrubice s jednou válcovou stěnou (obr. 6). SWNT mají průměr přibližně 0,4 – 3 nm. Jejich délka je několik desítek mikrometrů. SWNT je na vzduchu stabilní pouze krátce a to do 750°C. V atmosféře dusíku a argonu je SWNT stabilní do teplot 1500-1800 °C. Poté dojde k přeměně v polyaromatickou pevnou látku. Při zhotovování SWNT jsou vysoké náklady na výrobu. SWNT jsou mnohem ohebnější než MWNT a to i bez poškození.

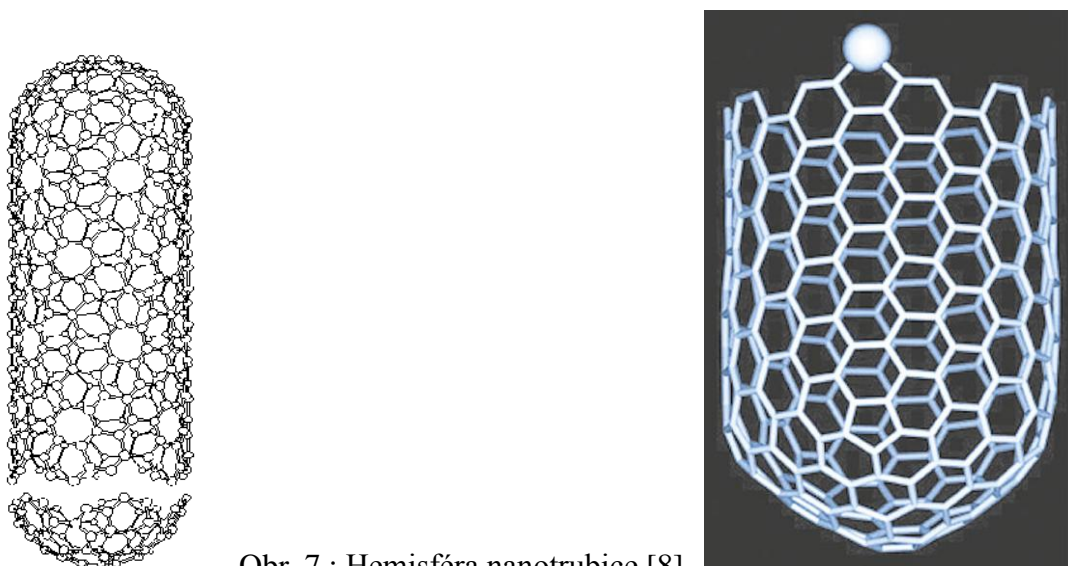
MWNT se skládají z několika vrstev, které jsou od sebe vzdáleny 0,34 nm. MWNT mají průměr 5-100 nm. Jsou vhodné pro průmyslovou výrobu a mají lepší odolnost vůči chemikáliím. Zvyšováním počtu stěn nanotrubic získává trubice lepší vlastnosti.



Obr. 6.: Uhlíkové nanotrubice jednostěnné a vícevěnné [37].

Při nedostatku katalyzátoru se nanotrubice uzavírá ve tvaru fullerenu. Hemisféra fullerenu se skládá z pentagonů a hexagonů (obr. 7). Pentagony na konci nanotrubic zlepšují chemickou reaktivitu.

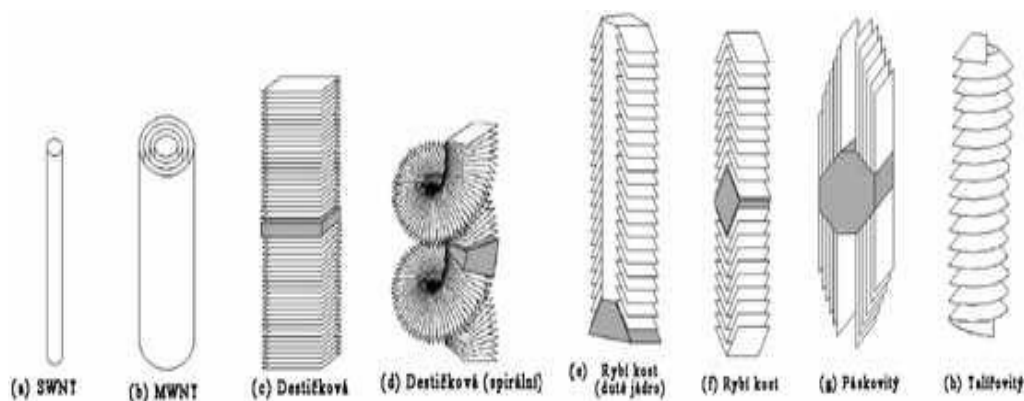
Jelikož strukturu nanotrubic tvoří hemisféra, nevyskytuje se zde pouze  $sp^2$  hybridizace nýbrž i hybridizace  $sp^3$ . Tato hybridizace má za následek vyšší reaktivitu než u grafenu [8].



Obr. 7.: Hemisféra nanotrubic [8]

Na obr. 8 jsou zobrazeny různé typy uhlíkových nanotrubic a uhlíkových nanovláken [8]. SWNT a MWNT jsou struktury uhlíkových nanotrubic. Dále jsou

zde vyobrazeny uhlíková vlákna destičková, spirální, rybí kost (duté vlákno), rybí kost, páskovitá a talířovitá. Ovlivňujícími parametry pro výrobu takovýchto struktur nanotubic jsou např. katalyzátor, substrát, čas.



Obr. 8.: Druhy uhlíkových nanotubic a nanovláken [8]

### 2.1.3 Vlastnosti uhlíkových nanotubic

Nanotrubice jsou využívány zejména pro své obdivuhodné mechanické, fyzikální a chemické vlastnosti.

Mezi důležité otázky v oblasti nanotechnologií však patří toxicita uhlíkových nanotubiček. Dostupné údaje jasně ukazují, že za určitých podmínek může nanotrubice projít přes membránovou bariéru. To naznačuje, že se může dostat do orgánů a to může mít škodlivé účinky, jako jsou zánětlivé a fibrózní reakce. Studie z University of Cambridge ukazují, že nanotubičky mohou vstoupit do lidských buněk a hromadit se v cytoplazmě, což způsobuje odumírání buněk. Ze srovnávací studie prováděné na myších vyplynulo, že jsou nanotubičky jedovatější než křemen, který je považován za vážné ohrožení na zdraví, pokud se vdechne. Nanotubičky, podobně jako azbestová vlákna, mohou mít stejné účinky na zdraví lidí. Lze se domnívat, že rozšířené používání uhlíkových nanotubiček může vést k rakovině plic nebo rakovině jiných orgánů. Nedávno zveřejněné studie tuto domněnku podporují. Sledování škodlivých účinků nanotubic na lidský organismus jsou důležité, protože výzkum i obchodní řetězce chtějí i nadále investovat do uhlíkových nanotubic pro širokou škálu výrobků, když předpokládají, že nejsou o nic víc nebezpečnější než tuha [26].

Nanotrubice jsou velice pevné. Jejich namáhání v tahu je 230 - 725 GPa. Nanotrubice jsou považovány za nejpevnější materiál [9].

MWNT vykazují výrazné teleskopické vlastnosti. Vnitřní nanotrubice tzv. jádro je téměř bez tření. Pokud chceme zlepšit mechanické vlastnosti, nastavíme uhlíkovou trubici do směru namáhání. Jakmile množství poruch ve struktuře ubývá, zlepšují se mechanické vlastnosti nanotrubic. Pevnost vazby nanotrubic je nepřímo úměrná délce uhlíkové nanotrubice. Čím je delší uhlíková trubice, tím můžeme nalézt více poruch ve struktuře nanotrubice [13].

Nanotrubice přenášejí velkou proudovou hustotu. Její hodnoty se pohybují okolo  $10^9 - 10^{10} \text{ A/cm}^2$ . Tato proudová hustota je tisíckrát větší než u mědi. Odpor nanotrubic je velmi malý a téměř nezávisí na délce nanotrubic. Elektrická vodivost závisí na struktuře nanotrubic. Uhlíkové nanotrubice, které se vyznačují malým průměrem, mohou být buď polovodiče, nebo kovy. Kovové nanotrubice mají strukturu křesílkovou (chirální úhel =  $30^\circ$ ). Jako polovodiče se chovají asi dvě třetiny nanotrubic [12].

Uhlíkové nanotrubice jsou chemicky více reaktivní pro svou zvýšenou křivost. Čím je průměr trubice menší, tím je větší reaktivita. Nejprůhodnější jsou šestiúhelníky v grafitové vrstvě pro svou energeticky nejvhodnější reaktivitu, která je pod úhlem  $120^\circ$ . Změna hustoty elektronů uvnitř a venku zakřivené roviny způsobí zakřivení grafitové roviny a tím vytlačení  $\pi$  elektronů. Více chemických reakcí je způsobeno větší hustotou elektronů. To vyvolává odštěpení elektronu [9].

Nanotrubice jsou hůře dispergovatelné ve vodných roztocích, ale dobře v organických rozpouštědlech [12].

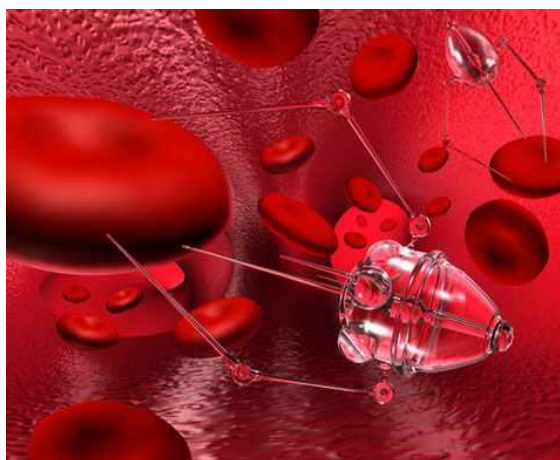
#### **2.1.4 Použití uhlíkových nanotrubic**

Uhlíkové nanotrubice mají široké uplatnění a to v medicíně, ve strojírenství, v elektronice, skladování a v mnoha dalších oborech.

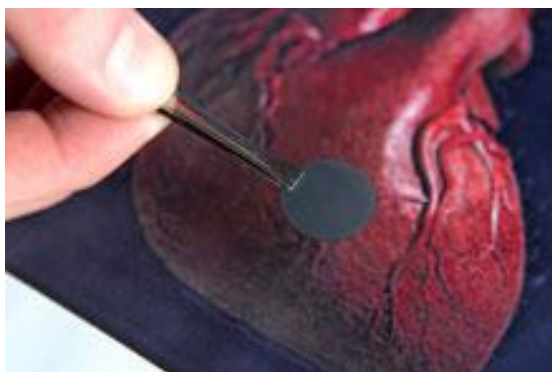
V medicíně jsou výhodné, protože interagují s buňkami na úrovni molekul [12]. Nanomateriály by se v medicíně aplikovaly na miniaturizaci chirurgických zákroků pomocí tzv. nanorobotů (obr. 9). Nanotrubice by se mohli uplatnit jako přenašeče látek pro přesnou léčbu a pro detekci rakoviny. Nanotrubičky jsou obsaženy v molekulách, které jsou přitahovány k rakovinotvorným buňkám a tak by přímo do nemocných buněk mohly dodávat lék. Další využití nanotrubic v medicíně je

jejich použití v tkáňovém inženýrství jako implantáty [12]. Předpokládá se, že uhlíkové nanotrubičky zvyšují regeneraci tkání. Při infarktu je srdce zbaveno kyslíku a to zabíjí svalové a nervové buňky. Tkáň se nemůže sama regenerovat. Tkáňový inženýři po celém světě hledají způsoby, jak obnovovat a opravovat poškozené tkáně. Vědci vytvořili v laboratoři uhlíkové nanotrubičky, které napodobují přirozené tkáně a mohou regenerovat buňky. Podle výzkumu Brown University jsou nanotrubičky schopné regenerovat tkáň. Tyto uhlíkové nanotrubičky jsou obsaženy ve vodivé náplasti (obr. 10). Náplast se skládá z drobných řetězců atomů uhlíku, které tvoří trubice. Náplast vede elektrinu a napodobuje drsný povrch přirozené tkáně. Čím více nanotrubiček se přidá, tím více buněk kolem ní je schopno se regenerovat. Ještě před tím než tato technologie bude použita u pacientů, bude třeba provést rozsáhlé bezpečnostní testy [29].

Další vlastností nanotrubiček je jejich schopnost snadno pronikat membránami, a to na úrovni buněk - buněčnými stěnami. Tím, že jsou nanotrubičky dlouhé a úzké, tak by mohly sloužit jako miniaturní jehly právě až na buněčné úrovni [37].



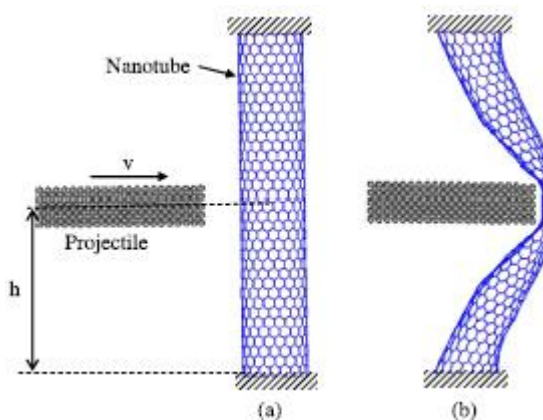
Obr. 9.: Nanoroboti [41]



Obr. 10.: Malá náplast pro regeneraci buněk [29]

Tím, že je jádro téměř bez tření, mohly by nanotrubičky sloužit na výrobu rotačních ložisek. Je to jeden z prvních opravdových příkladů molekulární nanotechnologie. Vytvoření přesného umístění atomů užitečného stroje. Už nyní tato vlastnost byla využita k vytvoření světově nejmenšího rotačního motoru. Do budoucna se předpokládá vyrobení gigahertzového mechanického oscilátoru [26].

Uhlíkové nanotrubičky mají vysokou pevnost, nízkou hmotnost a dobrou absorpční energii, což naznačuje, že mohou být aplikovány pro neprůstřelné vesty. Při zkoumání dopadu balistické střely se zjistilo, že nanotrubice s velkým poloměrem odolávají vyšší rychlosti střely. Balistický odpor střely je nejvyšší, jakmile střela zasáhne střed uhlíkové nanotrubičky. Nanotrubičky mají konstantní balistický odpor. To znamená, že při zásahu další střely v malém časovém intervalu se nanotrubice neporuší [21].

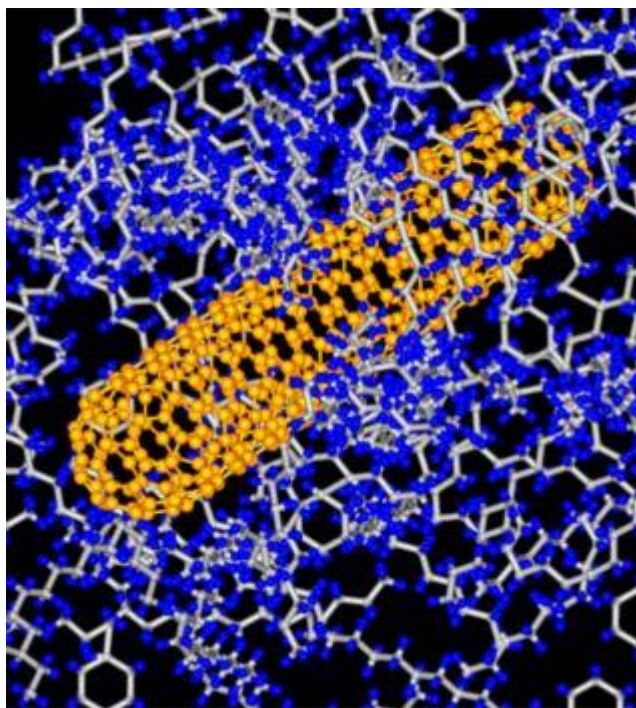


Obr. 11.: Balistický náraz střely na nanotrubici. (a) před nárazem, (b) deformace po nárazu [21]



Dalším rozsáhlou oblastí využití nanotubic je jejich aplikace v elektronice. Nanotrubice mohou být elektricky vodivé jako kovy nebo se chovají jako polovodiče. Ve výrobě jsou již různé typy tranzistorů z uhlíkových nanotrubiček a další elektronické součástky např. logická hradla. Zajímavou vlastností uhlíkových nanotrubiček je výrazná změna jejich elektrického odporu, jakmile se jiné molekuly připojí k atomu uhlíku. Tato vlastnost by se mohla využít pro vývoj a výrobu senzorů, které by tak mohly detekovat chemické výpary, jako je oxid uhelnatý nebo biologické molekuly [37].

Tím, že mají uhlíkové nanotrubice nejvyšší poměr pevnosti a hmotnosti ze všech známých materiálů, tak je vědci z NASA použili v kombinaci s jinými materiály do kompozitních materiálů (obr. 12), které použili k vytvoření lehké kosmické lodi [37].



Obr. 12.: Nanotrubice v kompozitním materiálu [37]

Těžko bychom hledali technický obor, kde by se Nanotrubice nedaly využít. Jejich přidáním např. do betonu získá tento stavební materiál delší trvanlivost. Protože beton je porézní materiál, pronikání vody v něm časem způsobuje vznik trhlin. Přidáním uhlíkových nanotubic, které by vyplnily póry betonu, by se vzniku trhlin dalo zabránit [37].

Také přidáním nanotrubic do pryskyřic a plastů se dají změnit jejich mechanické vlastnosti. Využívá se zde uhlíkových nanotrubic, které mají na svém povrchu funkční skupiny schopné chemické vazby s pryskyřicemi (hlavně epoxidy). Přidáním nanotrubic se zlepší mechanické vlastnosti – pevnost a tažnost pryskyřice a rovněž se zvýší elektrická a tepelná vodivost. Dají se proto využít pro kompozitní materiály vhodné na stavbu strojních součástí, ale i spotřebního sportovního zboží (tenisové rakety, golfové hole, lepicí podložka do auta atd.) [34].

Dalším oborem využití nanotrubiček je fotoelektronika. Používá se zejména na výrobu světlo emitující diody tzv. LED a fotodiody (čidlo, reagující na dopadající světlo). Ty byly vyvinuty v laboratoři na jediné nanotrubici. Jejich jedinečnou vlastností není jen účinnost, ale nižší vlnová délka detekce světla a možnost jeho jemného doladění funkčních vlastností elektronických prvků podle množství nanotrubic [27].

## **2.2 Metody výroby nanotrubic**

V dnešní době jsou uhlíkové nanotrubice připravovány několika metodami. Současná technologie umožňují vyrábět nanotrubice průmyslově. Mezi nejpoužívanější způsoby pro jejich výrobu patří následující metody přípravy:

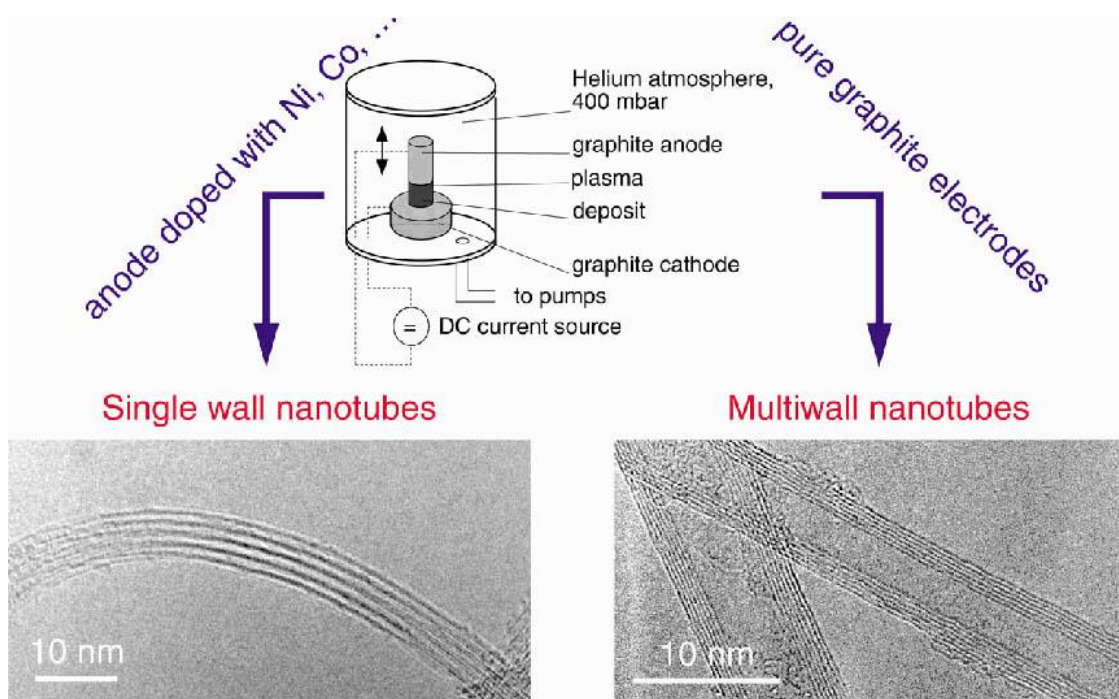
- v elektrickém oblouku,
- laserová ablace
- a metoda CVD (chemical vapor deposition)

Většina těchto procesů probíhá v ochranném plynu nebo ve vakuu [28].

### **2.2.1 Elektrický oblouk**

Nanotrubičky byly vytvořeny poprvé touto metodou v roce 1991 v elektrickém oblouku z uhlíkových sazí v grafitové elektrodě. Původně tato metoda byla určena k produkci fullerenů. Pro elektrický oblouk se používá proud 50 – 100 A. K první makroskopické výrobě uhlíkových nanotrubiček došlo v roce 1992. Použita byla stejná metoda jako v roce 1991. Vzhledem k tomu, že nanotrubičky byly původně objeveny za použití této techniky, tak to byla první nejpoužívanější metoda pro syntézu nanotrubiček.

Metoda je popsána na obr. 13. Tuto metodu použili Ebbesen a Ajayan. Oblouk je vytvořen stejnosměrným proudem, mezi dvěma grafitovými elektrodami vznikne plasma za pomoci uhlíkových par, inertního plynu a katalytického plynu [38]. Válec obsahuje dva ventily. První odsává vzduch, vytváří vakuum. Druhý ventil plní válec inertním plynem. Jako inertní plyn se používá argon nebo helium o tlaku 0,007 až 0,05 MPa. Uhlík je obsažen v záporné elektrodě, odkud se sublimuje z důvodu vysoké výstupní teploty. Nanotrubičky vyrobené pomocí obloukového výboje jsou dlouhé, rovné a jsou na obou koncích uzavřené [8]. Výtěžek této metody je pouze 30 hmotnostních procent a vytváří jak SWNT tak MWNT s délkou až 50 mikrometrů. Iijima v roce 1993 prohlásil, že jakmile je na katodě kovový katalyzátor (např. kobalt, železo nebo nikl) ve směsi s grafitovým práškem, má to za následek vznik SWNT [38]. Tyto nanotrubičky obsahují málo vad. Touto metodou mohou vznikat i jiné produkty a to saze, fullereny a jiná uhlíková vlákna [4].



Obr. 13.: Schéma elektrického oblouku a nanotubic z oblouku vyrobené (jednostěnné nanotrubice a víceštěnné nanotrubice) [38]

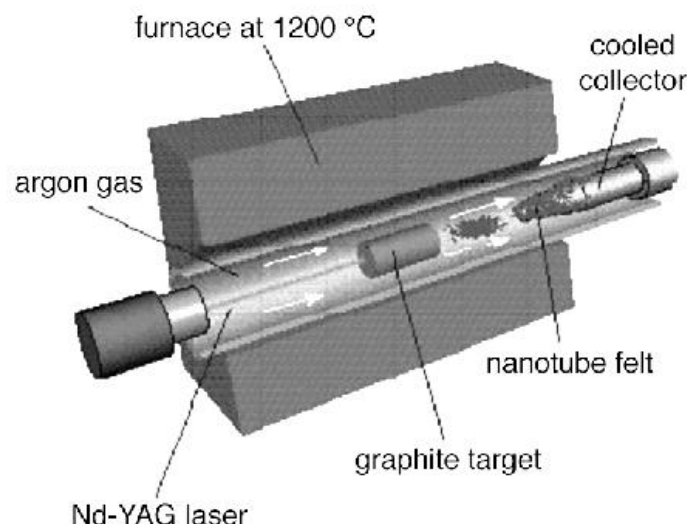
### 2.2.2 Laserová ablace

Tento proces byl vyvinut na Rice Univerzitě v Houstonu (USA) Zpočátku - v době objevu uhlíkových nanotrubic - se používalo tryskání kovů pomocí laseru na výrobu různých kovových molekuly. Později nahradili kov grafitem a vytvořili MWNT (obr. 14, 15). Ve stejném roce použili kompozit z grafitu a kovových částic katalyzátoru. Metoda laserové ablace má výtěžek 70 %. Touto metodou se vyrábí především SWNT [4].

Zařízení se skládá z pece, křemenné trubice s oknem, uhlíkového terče s katalyzátorem, vodou chlazeného kolektoru produktů a systému inertní atmosféry [26]. V procesu laserové ablace se z paprsku pulzního laseru, který dopadá na terč, za vysoké teploty (1200 °C) reaktoru vypařuje grafit, zatímco inertní plyn - nejčastěji argon - je vpuštěn do komory. Odpařující se uhlík kondenzuje na chladnějším povrchu reaktoru. Nanotrubice jsou unášeny plynem a poté se zachytí na kolektoru mimo pec. Pokud plazma je generována silným elektrickým polem během procesu růstu, pak bude následovat růst nanotrubic ve směru elektrického pole. Jakmile nastavíme geometrii reaktoru, je možné syntetizovat uhlíkové nanotrubičky vertikálně. Bez použití plazmy jsou nanotrubičky náhodně uspořádané. Nejlepší výtěžek pro výrobu SWNT byl ze směsi kobaltu a niklu. Při použití této metody vzniká velmi dokonalé trubice s průměr okolo 20 nm [8].



Obr. 14.: Laserová ablace [26]



Obr. 15.: Laserová ablace [38]

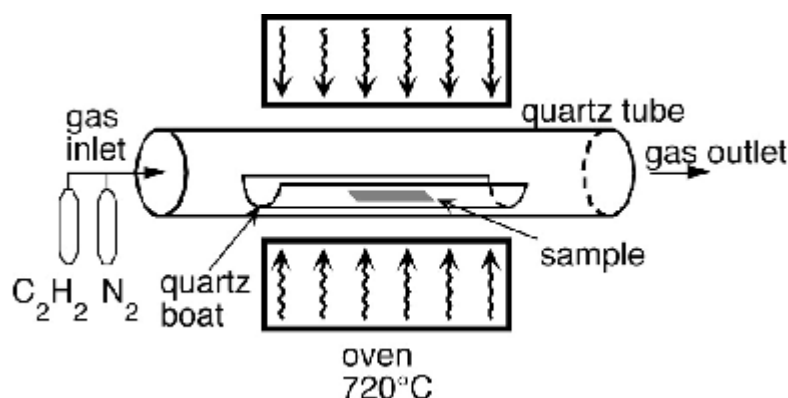
### 2.2.3 Chemická depozice par (CVD)

Metoda CVD je v současnosti nejvíce používaná metoda pro růst nanotubic. CVD je zejména používaná pro jednoduchost a pro výrobu většího množství poměrně čistých nanotubic.

Růst nanotubic probíhá v tzv. peci při teplotě 500-1200 °C [38]. Do pece se vhání směs chemicky reaktivních plynů jako je např.  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ , zemního plynu a vodíku (obr. 16). Pro lepší reakci uhlíku s katalyzátorem se přidává  $\text{MgO}$  nebo  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [20].

Pro metodu CVD je potřeba podklad s vrstvou kovových částic katalyzátorů, nejčastěji nikl, kobalt, železo, nebo jejich kombinace. Pro dosažení nejlepších výsledků je potřeba určit nejlepší kombinaci mezi reakční dobou, teplotou, složení plynu, typem a velikostí katalytických částic, rychlost průtoku plynu. Pro výrobu MWNT se obvykle používá acetylen jako zdroj atomů uhlíku, při teplotách obvykle mezi 600 °C až 800 °C [38]. Průměry nanotubice, které jsou pěstovány, závisí na velikosti kovových částic. Nanotubičky rostou v místech kovového katalyzátoru, plyn obsahující uhlík se rozkládá na povrchu částice katalyzátoru a vznikající karbid je transportován k okraji částice, kde vytváří nanotubice. Tento mechanismus se dosud studuje. Katalyzátor může zůstat na koncích rostoucí nanotubičky, nebo může zůstat na základně nanotubičky, v závislosti na adhezi mezi katalyzátorem a

částicí podkladu. Problém v této syntéze je odstranění katalyzátoru. Katalyzátor se odstraňuje pomocí HCl nebo NaOH. Odstranění kyselinou může poškodit původní strukturu uhlíkových nanotubic. Nanotrubice mají mnoho strukturních poruch. Poruchy lze odstranit při vysoké teplotě (2500 °C). Při výrobě nanotubic, se produkují i jiné produkty např. saze [8].



Obr. 16.: Schéma trouby metody CVD [38]

Metoda CVD se ukazuje jako nejslibnější pro průmyslovou výrobu pro její cenu a schopnost růstu nanotubic přímo na požadovaný podklad.

### Super růstu CVD

Super-Růst CVD (vodní pomoc chemické depozici z plynné fáze), proces byl vyvinut v Japonsku. Super-Růst CVD metoda je v podstatě variace CVD. V tomto procesu se aktivita a životnost katalyzátoru zvyšuje přidáním vody do reaktoru CVD. Tím to způsobem byl vyroben hustý milimetr vysoký nanotubičkový "les". Účinnost syntézy je asi 100 krát vyšší než u metody laserové ablace. Doba potřebná k provedení SWNT je 10 minut. SWNT lesy lze snadno oddělit od katalyzátoru a dávají čistý SWNT (čistota > 99,98%). Balíčky uhlíkových nanotubic jsou více než 1 mm dlouhé [26].

## 2.3 Katalyzátory

Katalyzátory hrají důležitou roli v růstu nanotrubic. Nanotrubice vyráběné v přítomnosti katalyzátoru dosahují lepších vlastností. Pro dosažení optimální jakosti nanotrubice je vhodné katalyzátory kombinovat. Některé kovy jsou pro výrobu nanotrubic vhodnější než jiné. Některé neprojevují žádnou aktivitu. Vhodnost použití katalyzátoru závisí na podmínkách přípravy nanotrubic (teplota, doba růstu atd.).

### 2.3.1 Teoretické principy katalyzátorů pro výrobu uhlíkových nanotrubic

Nejčastěji se při metodě CVD používají přechodné kovy a to především Co, Fe, Ni, Pd, Cu. Přechodové kovy jsou skupina prvků, které své valenční elektrony mají nejen v *s* a *p* orbitech, ale také v *d* orbitech.

Katalyzátor je fixován v pevné látce na podložce, nebo se katalyzátor přivádí pomocí plynu, případně se vkládá v pevném stavu do pece. Katalyzátor je obecně amorfni a tvoří téměř hladký povrch, pokud není hladký je možné povrch žíhat.

Jako katalyzátory se používají Fe, Co, Ni a také slitiny kovů např. Fe/Mo, Co/Mo. Jeden kov funguje jako katalyzátor a druhý jako podpůrný stabilizátor [1]. Chemická interakce mezi katalyzátorem a podporou jsou důležité, protože mohou mít vliv na elektronické struktury nanočástic a jejich morfologii a následně jejich další vlastnosti. Chemická interakce zahrnuje přenos náboje mezi substrátem a katalyzátorem [1].

Velikost částic (obvykle 10-100 nm) přímo závisí na tloušťce materiálu. Přechodné kovy jsou bez plné *d* slupky a jsou z tohoto důvodu schopny reagovat s uhlovodíky a sloužit jako katalyzátory složitějších reakcí. Interakce částic katalyzátoru mohou být způsobeny Van der Waalsovými silami, ale také z překrývání orbitalů (chemisorpce). To může vysvětlovat, proč je železo účinnější v rozkladu uhlovodíků než nikl nebo kobalt. Nicméně není jasné, zda rozdíly v elektronické struktuře mezi různými katalyzátory mohou způsobovat rozdíl v kvalitě MWNT. Bylo pozorováno, že měď bez přítomnosti dalších přechodových kovů vytváří pouze amorfni uhlík [1].

Používané kovy jako je Fe, Co, Ni urychlují vznik uhlíkových nanotrubicek. Při použití Co katalyzátoru většinou vznikají MWNT, méně vznikají SWNT. Z niklových katalyzátorů vyrostou MWNT, zřídka SWNT.

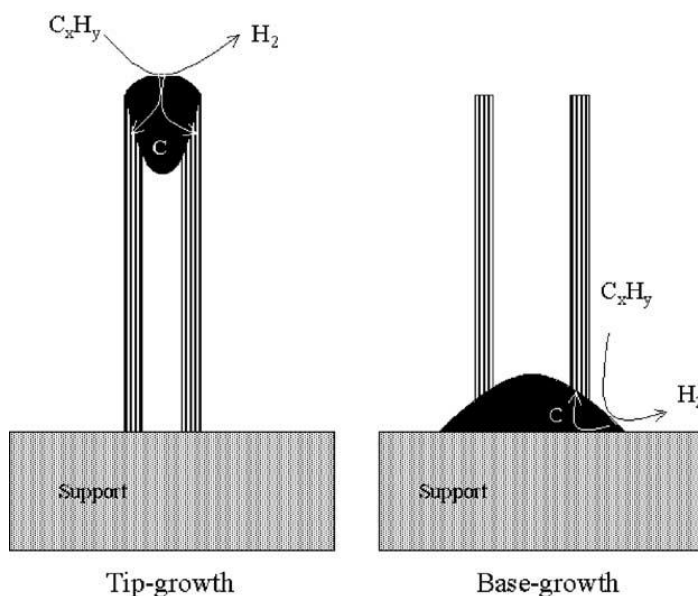
Pro výrobu uhlíkových nanotrubiček se zdají být účinnější směsi přechodových kovů než kovy samotné. Železo-niklové směsi se používají na výrobu MWNT, železo-kobalt spíše produkuje SWNT a směs nikl-kobalt produkuje SWNT.

Ostatní kovy kromě železa, Co, Ni či Pd jsou používány jako pomocné katalyzátor. Tyto kovy jsou obecně, neaktivní katalyzátory, ale v každém případě se používají ke zlepšení výkonu katalyzátoru. Molybden je nejdůležitější, přidává se k železu nebo kobaltu. Tyto katalyzátory vytvoří SWNT. Nikl v přítomnosti hořčíku se používají jako katalyzátor pro růstu MWNT [1].

### 2.3.2 Princip katalýzy a růst nanotrubic

Kov funguje jako dehydrogenační činidlo, přičemž odejme vodík. Uhlík se zachytí na povrchu katalyzátoru, kde dojde k vytvoření sloučeniny kovu a uhlíku tzv. karbid. Jakmile se zvýší koncentrace uhlíku na katalyzátoru, dojde k formování čepičky a následně se trubice prodlužuje, dokud jsou zachovány podmínky pro růst nanotrubic [12].

Bylo zjištěno, že rozhodující úlohu při růstu nanotrubic hrají kovové podpory. Rozdílné interakce vedou k různým typům růstu nanotrubic. Silná interakce vede k základnímu růstu. Vyskytují se dva typy růstu nanotrubic vzhledem k poloze částic katalyzátoru. První typ je tzv. vrcholový růst (tip-growth) kde katalyzátor se posunuje s vrcholem trubice. Druhý typ je tzv. růst z povrchu (base-growth), zde katalyzátor zůstává pevně uchycen v substrátu (obr. 17) [1].



Obr. 17.: Dva typy růstu [1]



## **Katalytické vlastnosti**

Zvláštní schopnost katalyzátorů přechodových kovů jako je železo, kobalt a nikl, je spojeno s jejich katalytickými aktivitami pro rozklad sloučenin uhlíku a jejich schopnost tvořit karbidy.

Klinke et al. testovali železo, kobalt a nikl jako katalyzátor na silikagelu s použitím acetyleny. Železo má nejvyšší hustotu oxidu za teploty mezi 580 °C až 1000 °C. Hernádi et al. zkoumali železo a kobalt s různými uhlovodíky na různých podporách a zjistil, že systém železo a substrát oxid křemičitý představuje nejvyšší aktivitu při rozkladu různých nenasycených sloučenin. Nicméně zlepšení kvality uhlíkových nanotubic bylo dosaženo na silikagelu za použití kobaltu.

Železo je mnohem aktivnější než kobalt, ale kvalita výsledných uhlíkových nanotubic, pokud jde o grafítizaci a strukturu, je méně dobrá. Byly pokusy o použití mědi, ale vznikl pouze amorfni uhlík. Velká většina skupin pracujících s niklem došla k závěru, že z niklu rostou MWNT se strukturou bambusu, nebo s vláknennou strukturou.

Zjistilo se, že MWNT, které byly získány pomocí acetyleny, závisí na množství železa v katalyzátoru. Katalyzátor pouze s 2,3 % železa vykazuje MWNT ve velmi malém množství. Zvýšené množství železa 4,4 % zvyšuje množství pozorovaných uhlíkových nanotubic. Katalyzátor s 8 % železa poskytuje velké množství amorfniho uhlíku vedle uhlíkových nanotubic.

K výrazné změně došlo při použití katalyzátorů získaných smícháním dvou kovů. Stejně výsledky jsou pozorovány, když dva z přechodných kovů např. železo, kobalt a nikl jsou smíšené nebo když jiný kov se přidává k jednomu z přechodových kovů. [1].

## **Stabilizace katalyzátoru**

Vzhledem k tomu, že molybden sám je zcela neaktivní v růstu uhlíkových nanočástic, u směsi molybden-kobaltových slitin bylo zjištěno, že jsou dobré katalyzátory pro tvorbu SWNT.

Částice molybden-kobalt s 5-15 % kobaltu mají tendenci vytvářet dlouhé uhlíkové nanotrubice, ty které obsahují 40-45 % kobaltu, mají tendenci produkovat

krátké uhlíkové nanotrubice. Kobalt je skutečný katalyzátor a molybden stabilizuje  $\text{Co}^{2+}$  ionty [1].

## 2.4 Používané katalyzátory

Nejčastěji se při metodě CCVD používají přechodové kovy a to především Co, Fe, Ni, Pd, Cu. Katalyzátor se přivádí pomocí plynu nebo se vkládá v pevném stavu do pece.

V rámci této bakalářské práce byly použity katalyzátory:

- fosforečnan hlinitý,
- fosforečnan železitý,
- fosforečnan kobaltnatý,
- fosforečnan nikelnatý,
- směsné katalyzátory typu podvojných oxidů,
- směsí fosforečnanů,
- a směsi s molybdenanem amonným.

### 2.4.1 Katalyzátory obsahující železo

Fosforečnan železitý ( $\text{FePO}_4$ ) je nažloutlá práškovitá látka, slabě rozpustná ve vodě až nerozpustná. V roztocích snadno přechází v komplexní sloučeniny fosfátoželezitany, které jsou rozpustné a mají bílou barvu. Fosforečnan železitý se připravuje srážením roztoků železité soli roztokem alkalického fosforečnanu. Fosforečnan železitý se používá proti plžům [26]. Hustota:  $2,87 \text{ g/cm}^3$  ( $20^\circ\text{C}$ ) [32].

Důležitou roli pro použití katalyzátoru hraje také podklad (substrát – nosič katalyzátoru). Pokud byl použit jako substrát grafit a katalyzátor obsahuje železo, byla nízká výtěžnost a špatná kvalita uhlíkových nanotubic, zatímco železo na silikagelovém substrátu přineslo lepší výsledky. Další zlepšení výsledků bylo pozorováno na podkladech  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (ještě lepší než na  $\text{SiO}_2$ ). Jako výhodnější než čisté železité oxidy se ukázaly směsi oxidů železa a molybdenu. Další zajímavé výsledky

byly získány, pokud v substrátu byl přítomen CaO. Tyto výsledky ukazují, že je potřeba zvážit použití kombinace katalyzátor – substrát [1].

Nejčastěji volený katalyzátor pro výrobu uhlíkových nanotrubic je železo na podkladu MgO. Ve studii, kde použili  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  na podkladu MgO, vznikaly při teplotách 500 °C SWNT a při 800°C MWNT. Syntéza trvala 30 min a 60 min [22]. I další autoři uvádějí použití katalyzátoru Fe na substrátu MgO. Průměr nanotrubic při použití tohoto katalyzátoru je 10-20 nm při teplotě 900 °C [24].

#### **2.4.2 Katalyzátory obsahující hliník**

Fosforečnan hlinitý je bílý krystalický prášek ve vodě nerozpustný. Fosforečnan hlinitý se používá průmyslově jako vysokoteplotní dehydratační činidlo. Dále se používá v zemědělství. Jedná se o nejčastěji vyskytovanou formu fosforu v půdě [26].

Použití fosforečnanu hlinitého uvádí např. patent [2]. V rámci tohoto patentu je řešena problematika katalyzátoru pro krakování ropných paliv. Autoři patentu použili fosforečnan hlinitý v podobě kompozitního katalyzátoru, spolu s oxidem hlinitým, křemičitým a zeolitem. Výhodou takového katalyzátoru je vyšší účinnost oproti běžným typům.

Pro růst uhlíkových nanotrubic vědci použili katalyzátor Ni/Al. Pokud v kombinaci nebyl použit Al, nanotrubice při těchto nízkých teplotách nerostly. Při syntéze o teplotě 600 °C vznikly MWNT. Uhlíkové trubice měly průměr 10-20 nm [18].

#### **2.4.3 Katalyzátory obsahující kobalt**

Fosforečnan kobaltnatý je modrý až modrofialový prášek ve vodě nerozpustný. Připravuje se srážením kobaltnatých solí vodným roztokem alkalického fosforečnanu. Připravovaný touto metodou tvoří objemnou sraženinu.

Při použití kobaltnatého katalyzátoru vznikly nanotrubičky o průměru 10-50 nm. Tento katalyzátor byl použit při teplotě 675 °C [6].

Kong et al. testovali různé substráty, s katalyzátorem CoO pro pěstování nanotrubic. Zjistili, že při použití podkladu na bázi CoO /  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a NiO-CoO/  $\text{SiO}_2$

vznikaly SWNT. Pokud použili podkladní hmotu na bázi CoO / SiO<sub>2</sub> a NiO-CoO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, žádné nanotrubičky nevznikly [1].

#### 2.4.4 Katalyzátory obsahující nikl

Fosforečnan nikelnatý je nerozpustný ve vodě, rozpustný v kyselinách. Světle zelený prášek. Používá se pro galvanické pokovování. Ni<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> je tepelně stabilní. Po přidání hydrogenfosforečnanu sodného k roztoku nikelnaté soli se vylučuje světle zelená vločkovitá sraženina [26].

Vander Wal et al. testovali měď, železo a nikl na CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> a TiO<sub>2</sub> a poznamenali, že nikl byl neaktivnější na TiO<sub>2</sub>, méně aktivní na SiO<sub>2</sub> a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [1]. Jako zdroj uhlíku byl vháněn acetylen po dobu 2-10 minut [7].

#### 2.4.5 Katalyzátory na bázi ostatních kovů a směsí

Jako katalyzátor pro výrobu uhlíkových nanotrubiček jsem dále použila CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Za použití tohoto katalyzátoru byly vyrobeny MWNT. Průměr získaných vláken bylo 50-70 nm [15]. Teplotní obor přípravy nanotrubiček na CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pro více stěnné nanotrubičky je od 500 °C do 800 °C. Největší množství nanotrubiček vzniká při teplotě 700 °C [10].

Dále jsem použila CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Byla studována účinnost CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> prášku jako katalyzátoru. Prášek ukázal, že má vynikající absorpční vlastnosti. Tento katalyzátor byl ale použit pro odstraňování azobarviv [13]. Dosud nebyl zkoušen pro syntézu uhlíkových nanotrubiček.

Oxid mangančitý se používá jako materiál pro suché galvanické články [40].

MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - oxid manganato-železitý není v současné době používán jako katalyzátor ale pouze jako součást magnetických prášků.

ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> používá pro odstranění sirovodíku z plynu [16].

(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O - tetrahydrát heptamolybdenanu hexaamonného je nejběžnější molybdenovou sloučeninou, při zahřívání se rozkládá na oxidy molybdenu.

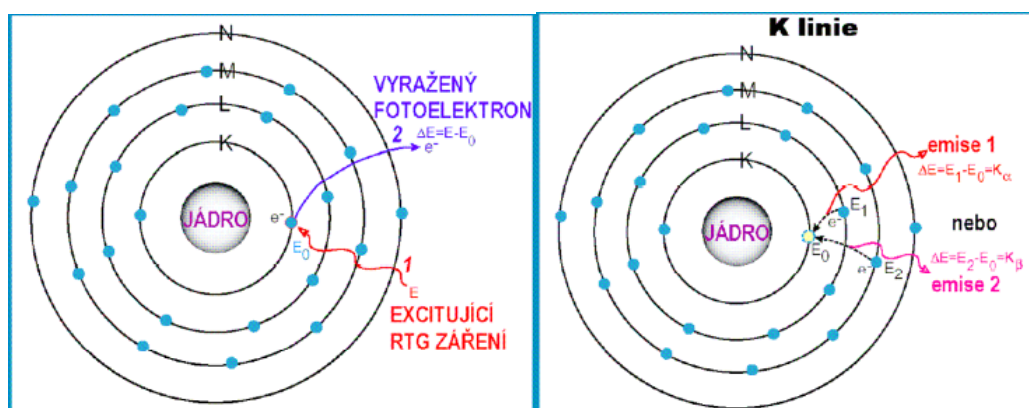
Cu<sub>2</sub>O se používá pro nanodrátky o rozměru 500 nm až 10 μm [5]. Oxid měďný se používá jako prášková barva, která dobře odolává skvrnám. Barva je

stabilní při skladování. Pro přípravu uhlíkových nanotubic je pouze jako doplňující látka [25].

Oxid železitý se používá jako katalyzátor pro výrobu nanotubic. Tyto nanotrubice jsou víceštěnné [23]. Vědci kombinovali  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Maximální výtěžek nanotubic byl při 600 °C. Průměr nanotubic byla 35 nm [11].

## 2.5 RFA metoda

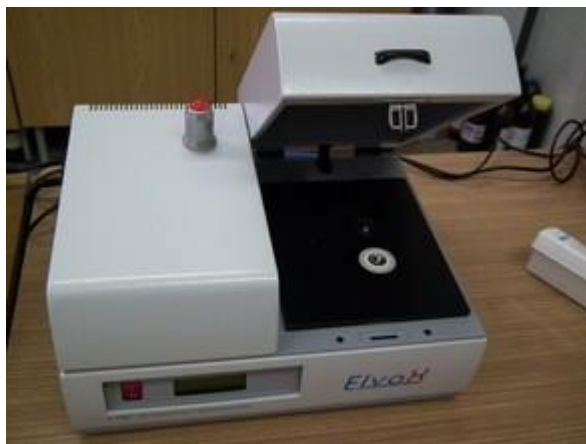
RFA (rentgen-fluorescenční analýza) je určena pro identifikaci prvků v kapalných a pevných látkách [43]. Tato metoda je používána pro prášky, kaly, organické kapaliny, pasty, filtry, atd. Umožňuje kvantitativní i kvalitativní přesnou analýzu kovových slitin. Používá se i pro vzorky se zakřiveným povrchem. Touto metodou lze analyzovat i velmi malé vzorky [30].



Obr. 18.: Princip XRF spektroskopie [31]

Spektrometr ElvaX II je univerzální energiově disperzní XRF spektrometr (obr. 19). Používá se pro prvkovou analýzu v rozsahu od sodíku po uran [30]. Přístroj pracuje na základě detekce rentgen – fluorescenčních spekter prvků [43]. Vlastní princip měření spočívá v ozáření vzorku brzdým rentgenovým zářením, které je vybuzeno brzděním elektronů mezi anodou a katodou v rentgenové trubici. Energie RTG záření je dána žhavicím napětím na žhavené katodě a napětovým potenciálem mezi anodou a katodou. Toto budící napětí bývá v řádech jednotek, až desítek kilovoltů. Při dopadu tohoto brzdného RTG záření na analyzovaný vzorek dojde k vyražení elektronu (Obr. 18). Při následném zaplňování vakance po vybuzení elektronu dojde k vyzáření charakteristického RTG spektra, které odpovídá rozdílu energetických hladin. Pro každý prvek je toto spektrum charakteristické, a lze jej

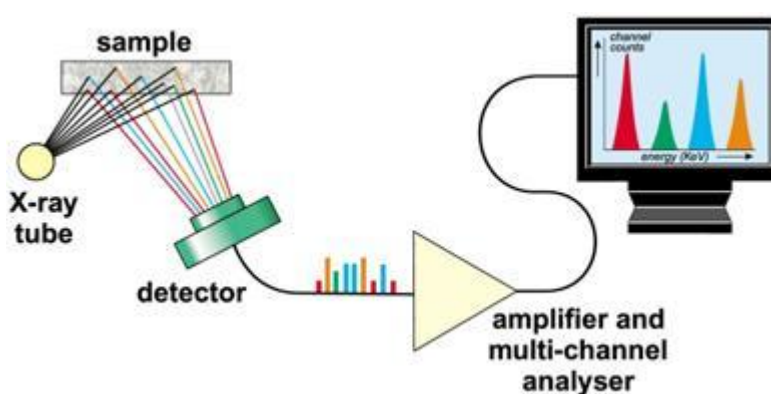
podle něj identifikovat. Přístroj identifikuje vzorky na základě informací z databáze spekter (54).



Obr. 19.: Rentgenfluorescenční spektrometr ElvaX II (54)

RFA metoda dosahuje velmi nízké chyby analýzy (pod 0,1 %) i pro komplikované systémy jako jsou například Pt / Ir / Pd / Rh slitiny [30].

Při energiově disperzní analýze, kterou využívá přístroj ElvaX II, prochází signál charakteristického RTG záření okénkem z beryllia do Si (Li) detektoru, který je umístěn v chlazeném prostoru zvaném kryostat. Při dopadu RTG záření na tento polovodičový detektor dochází k tvorbě párů elektron – kladná díra. Tento elektrický signál je vlivem předpětí odváděn do vyhodnocovacího zařízení (Obr.20).



Obr. 20.: Schéma XRF energiově disperzní analýzy [31]

### 3. Praktická část

V rámci řešení praktické části bakalářské práce byly připravovány katalyzátory pro růst nanotubic. Laboratorně byly připravovány anorganické sloučeniny s převážným obsahem přechodných kovových kationtů. Z těchto sloučenin aplikací na keramický substrát byly připravovány katalyzátory. Základem anorganických katalyzátorů byly především fosforečnany železa, kobaltu, niklu a hliníku, které byly kombinovány s jinými látkami. Složení katalyzátoru bylo pozorováno metodou RFA. Za použití těchto katalyzátorů byl zkoumán růst uhlíkových nanotubic metodou CVD. Následně byly tyto nanotrubice charakterizovány elektronovou mikroskopií.

#### 3.1 Příprava speciálních anorganických sloučenin pro katalýzu

Příprava speciálních katalyzátorů, je základem kvalitního růstu uhlíkových nanotubic. Pro výrobu těchto katalyzátorů byly použity laboratorní chemikálie ze skladových zásob KCH TUL.

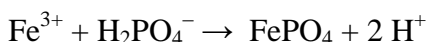
##### 3.1.1 Fosforečnany

Základním principem přípravy přechodových kovových fosforečnanů bylo srážení rozpustných solí těchto kovů (především síranů) alkalickým fosforečnanem. Přípravy všech fosforečnanů jsou velmi podobné. Konkrétní případy jsou uvedeny dále.

##### *Fosforečnan železitý*

Fosforečnan železitý byl připraven srážením vodného roztoku síranu železitého roztokem dihydrogenfosforečnanu draselného. Za tímto účelem bylo naváženo 3,75 g síranu železitého, tato navážka byla rozpuštěna 50 ml vody. Dále byl připraven roztok dihydrogenfosforečnanu draselného. Tento roztok se získá navážením 2,56 g této sloučeniny a rozpuštěním v 34 ml vody.  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  bylo sráženo

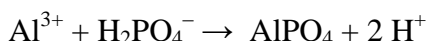
železo ve formě fosforečnanu železitého, jeho pomalým přidáváním, k roztoku síranu železitého.



Okrová sraženina byla ponechána volné sedimentaci, následně byla několikrát dekantována destilovanou vodou. Pro rychlejší sedimentaci suspenze fosforečnanu železitého byla kádinka zahřána k varu, za účelem shluknutí částic sraženiny. Poté byla tato sraženina odsáta na Büchnerově nálevce a vysušena v sušárně při 100 °C po dobu 24 hod. Vysušený fosforečnan železitý je světle okrový produkt. Produkt byl utřen v třecí misce na jemný prášek a uložen k dalšímu použití. Výtěžek fosforečnanu železitého byl 1,95 g.

#### *Fosforečnan hlinitý*

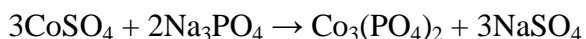
Fosforečnan hlinitý byl také připraven srážením a to z roztoku síranu hlinitého a roztoku fosforečnanu sodného. Síranu hlinitého bylo naváženo 26 g. Tato navážka byla rozpuštěna v 343 ml vody. K roztoku fosforečnanu sodného bylo potřeba 31,2 g a 421 ml vody. Tyto roztoky byly pomalu smíchávány.



Bílá sraženina byla nechána sedimentovat. Poté byla dekantována destilovanou vodou. Pro urychlení sedimentace byla suspenze zahřána k varu. Nakonec byla sraženina odsáta na Büchnerově nálevce a vysušena v sušárně při 100 °C po dobu 24 hod. Výtěžek vysušeného bílého produktu bylo 12,42 g. Produkt byl dále utřen v třecí misce na jemný prášek.

#### *Fosforečnan kobaltnatý*

Příprava fosforečnanu kobaltnatého spočívá v srážení vodných roztoků. První roztok vzniká smícháním síranu kobaltnatého navážkou 23 g a 305 ml vody. 20,7 g fosforečnanu sodného bylo smícháno s 275 ml vody jako druhý roztok. Pomalým přilíváním dvou roztoků vzniká sraženina fosforečnanu kobaltnatého.

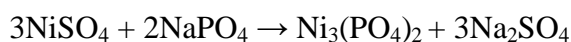


Zelená sraženina byla mnohokrát dekantována destilovanou vodou. Pro rychlejší sedimentaci byla suspenze přivedena k varu. Poté byla sraženina odsáta na Büchnerově nálevce a vysušena v sušárně při 100 °C po dobu 24 hod. Zelený prášek byl rozetřen v třecí misce. Výtěžek produktu činil 10,8 g.



### *Fosforečnan nikelnatý*

I tento fosforečnan byl připravován srážením. Vodný roztok síranu nikelnatého byl připraven z 21,6 g síranu a 286 ml vody. Dále byl připraven roztok fosforečnanu sodného. Tento roztok se získal navážením 20,7 g fosforečnanu sodného a rozpuštěním v 276 ml vody. V síranu nikelnatém byl srážen nikl v podobě fosforečnanu nikelnatého, jeho pomalým přidáváním k roztoku fosforečnanu sodnému.



Modrá sraženina byla častokrát dekantována destilovanou vodou. Kádinka byla přivedena k varu pro rychlejší sedimentaci. Poté byla modrá sraženina odsáta na Büchnerově nálevce a vysušena v sušárně při 100 °C po dobu 24 hod. Modrý prášek byl utřen v třecí misce. Výtěžek fosforečnanu nikelnatého byl 10,8 g.

### **3.1.2 Oxidy**

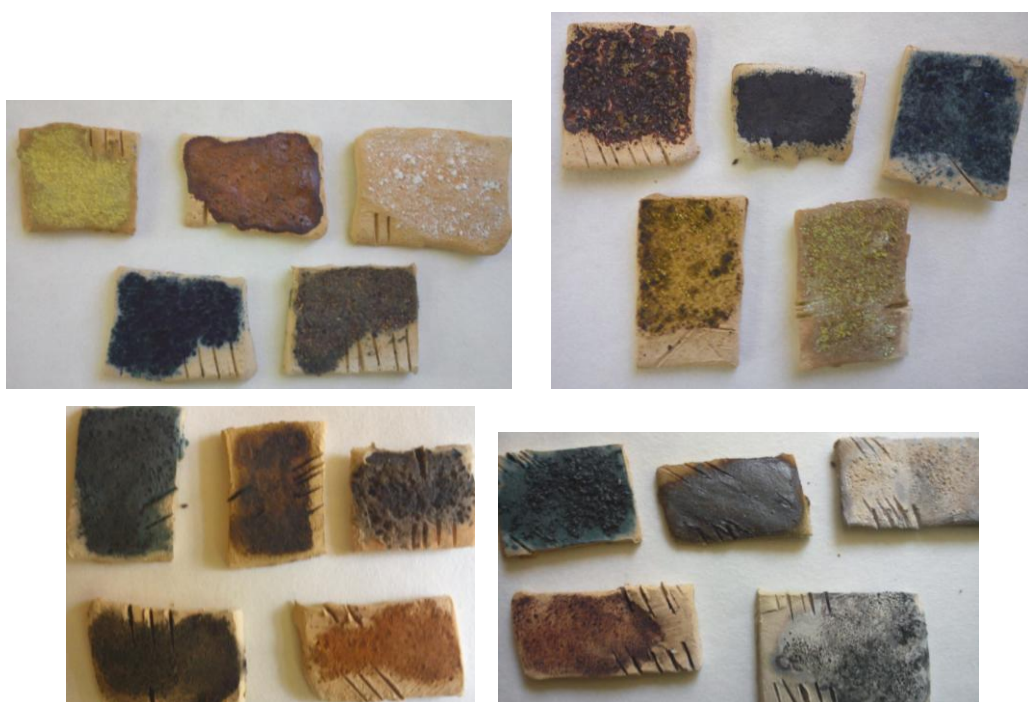
Při přípravě  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  smícháme 0,4 mol/dm<sup>3</sup> chloridu železitého s 0,2 mol/dm<sup>3</sup> chloridem kobaltnatým ve stechiometrickém množství a rozpustíme v deionizované vodě. K tomuto roztoku přilejeme roztok hydroxidu sodného, přičemž měříme pH. Tím zajistíme přidání potřebného množství hydroxidu. Reakční směs intenzivně mícháme magnetickým míchadlem. Hladinu pH udržujeme okolo 11. Následně přidáme kyselinu olejovou, která slouží jako povrchově aktivní látka (tenzid). Následně reakční směs zahřejeme na teplotu 80°C po dobu jedné hodiny a poté ji necháme vychladnout na pokojovou teplotu. Sraženinu důkladně dekantujeme do negativní reakce na chloridy (zkoumadlo  $\text{AgNO}_3$ ). Potom sraženinu převrstvíme ethanolem za účelem vymytí kyseliny olejové. Dále sraženinu oddělíme od tohoto roztoku odstředěním. Separovaná sraženina je sušena při teplotě 100°C přes noc. Tento produkt však obsahuje vázanou vodu. Této vody je možné se zbavit žiháním na teplotu okolo 600 °C po dobu 10 hod [17].

$\text{CuFe}_2\text{O}_4$  jsem připravovala podobně jako  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Jako výchozí látky jsme použili chlorid železitý a chlorid měďnatý. Stejným postupem jsme připravovali i  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  a  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ . Výchozí produkty první látky byly síran železitý a síran manganatý. Výchozí látky druhého produktu jsou síran železitý a síran zinečnatý.

$\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{MnO}_2$  a  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  byly použity ze zásob katedry chemie.

### 3.2 Podložky

Jako substrát byla použita keramika. Z keramiky byl vyválnen obdél ník a z něj vykrajovány malé obdél níky o rozměru cca 2 cm x 1 cm. Než tyto obdél níky vyschly, byly na ně umístěny (posypem) práškové katalyzátory. Destičky s katalyzátory byly sušeny na vzduchu 2 dny. Následně byly destičky vloženy do pece. Teplotní nájezd byl 20 min do teploty 100 °C. Po dobu 1 hod byla udržována teplota na 100 °C. Po uplynutí jedné hodiny jsme zvyšovali teplotu a to každou hodinu o 100 °C, až na teplotu 980 °C. Výdrž na této teplotě byla 2,5 hod a potom se pec nechala vychladnout. Destičky jsme uložili k dalšímu použití (obr. 21).

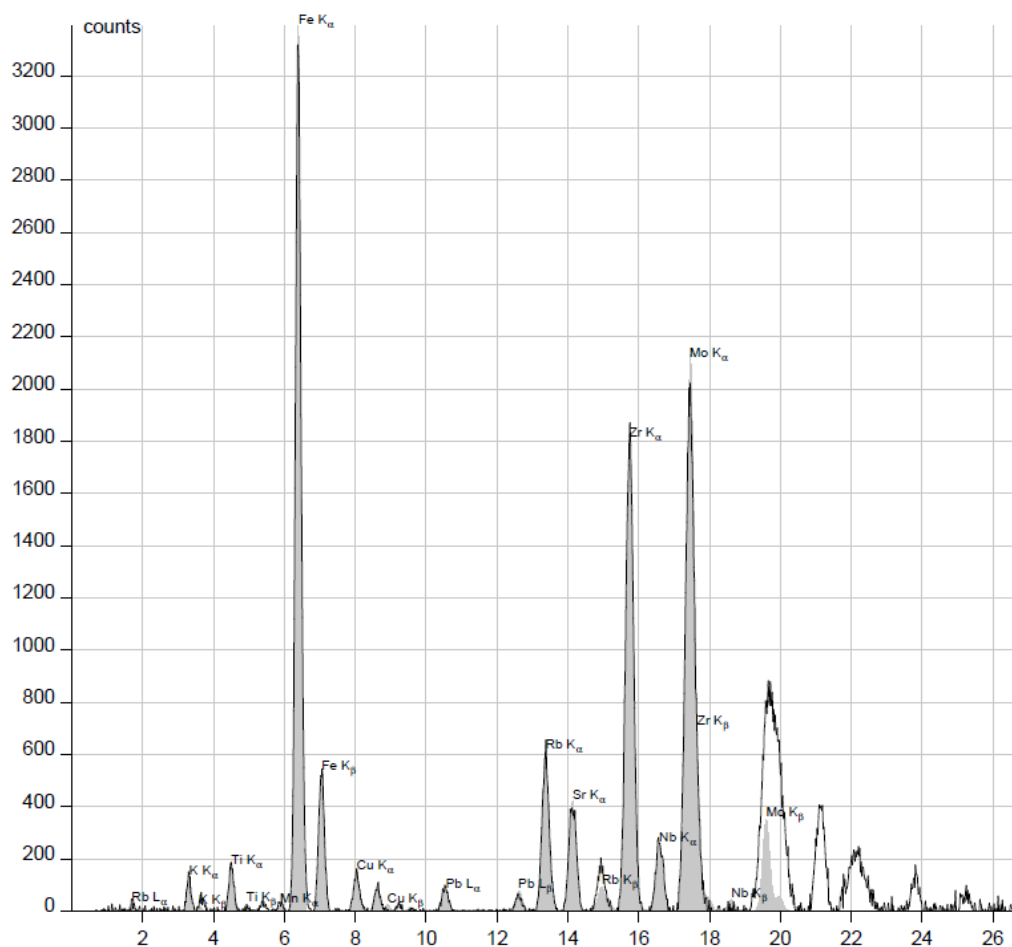


Obr. 21.: Keramika s nánosem katalyzátoru

### 3.3 RFA výsledky z podložek

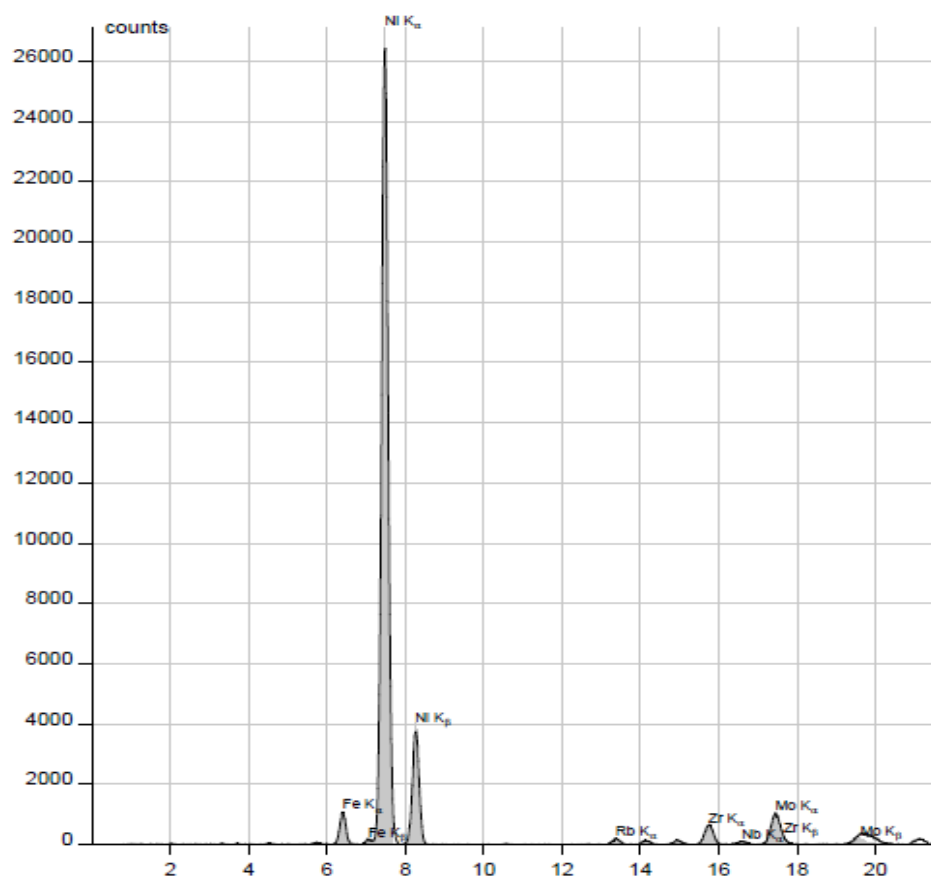
Pro zjištění složení povrchové vrstvy keramiky s katalyzátorem, byla použita metoda RFA.

Přístroj ElvaX byl nastaven na dobu buzení 100 s a nastavené napětí na zdroji RTG bylo 45 kV. Budící proud se pohyboval od 2,1  $\mu\text{A}$  do 19,8  $\mu\text{A}$ . V grafech je na ose y intenzita (county) a na ose x je zobrazena budící energie (keV).



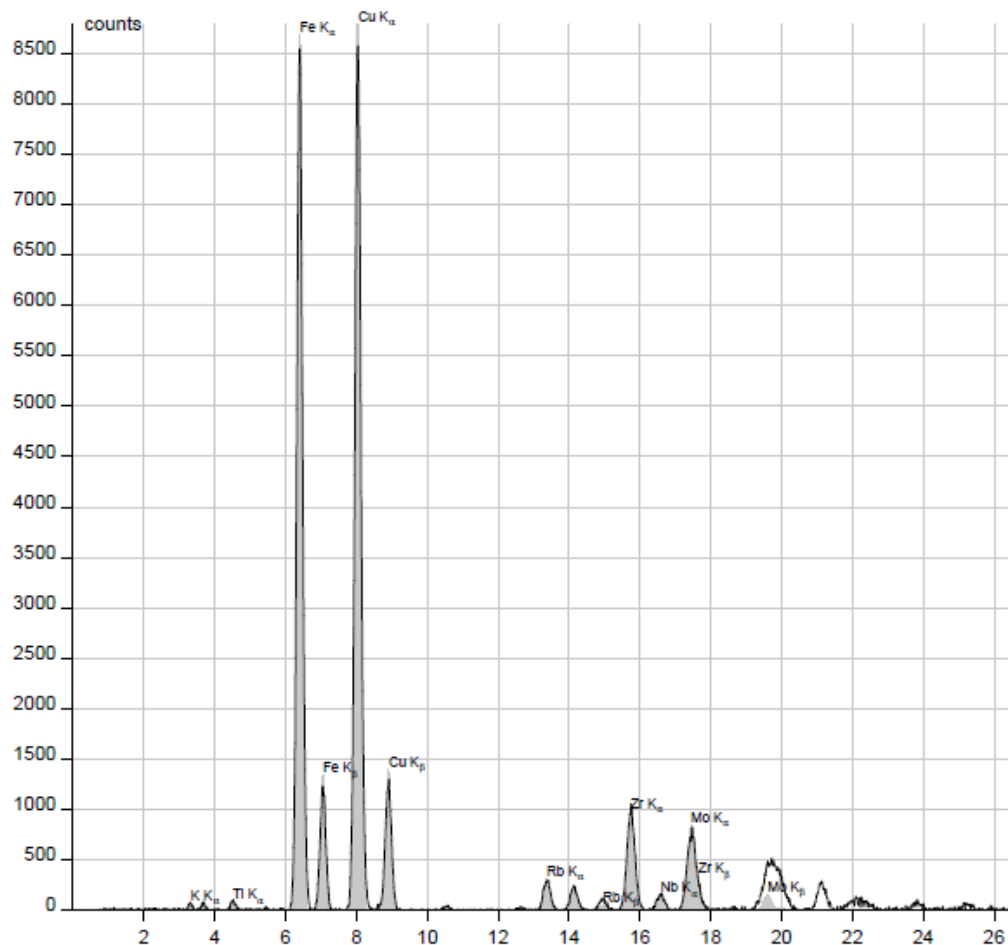
Graf 1.: Složení keramiky

RFA metoda provedená na čisté keramice prokázala zastoupení mnoha prvků. Z grafu 1 je patrné, že keramika obsahovala nejvíce železa. Molybden a zirkon jsou v keramice obsaženy v podobném množství. Většina prvků, obsažených v keramice, jsou přechodné kovy.



Graf 2.: Složení keramiky a fosforečnanu nikelnatého

Z grafu 2 je patrné, že RFA prokázalo existenci niklu v povrchové vrstvě destičky. Nikl je zde nejsilnější složkou a převyšuje v počtu countů více než deseti násobně ostatní prvky, které obsahuje podložka. Ostatní píky zobrazují prvky v keramice a jsou na úrovni, která odpovídá jejich obsahu zastíněnému námi přidanou vrstvou katalyzátoru.



Graf 3.: Složení keramiky s  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$

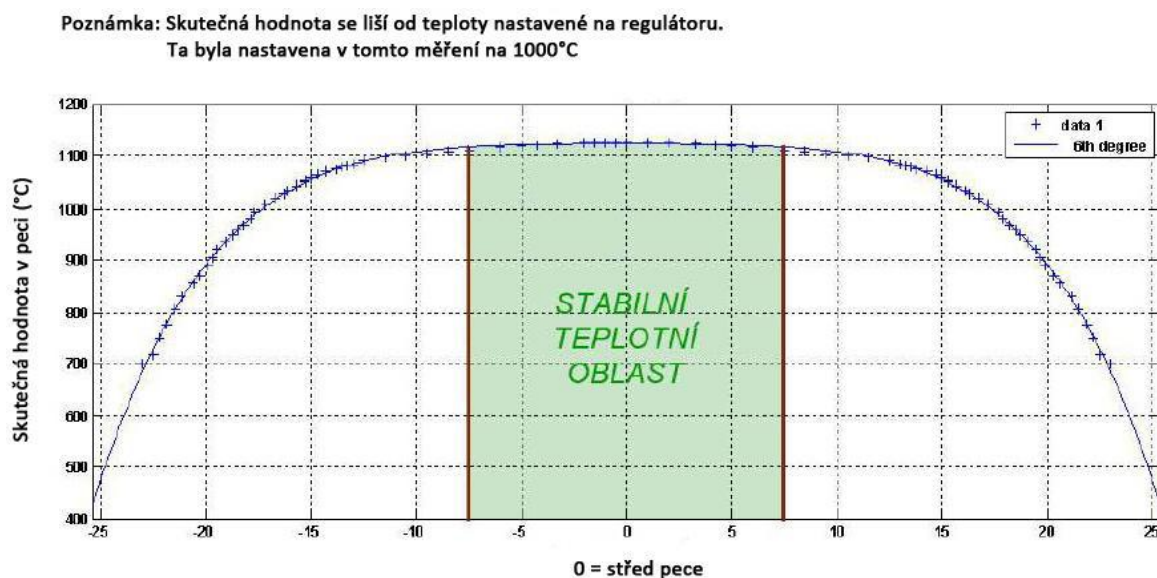
RFA metodou se zjistilo, že destička obsahuje nejvíce mědi a železa (graf 3). Tyto dva píky mnohokrát převyšují ostatní píky. Na grafu je vidět, že pík železa a pík mědi mají téměř stejnou intenzitu. Při srovnání s grafem 1 je vidět, že pík železa se mnohonásobně zvýšil oproti píku železa v samotné keramice. Zbylé píky vycházejí ze složení keramiky. Intenzita těchto píků je podstatně menší než píky železa a mědi. V grafu jsou zřetelné i druhé píky z jiných elektronových hladin, které vznikají RTG zářením. Jsou to  $\text{Fe K}_\beta$  a  $\text{Cu K}_\beta$ .

### 3.4 Vlastní pěstování CNT (uhlíkových nanotrubic)

Popis pece:

Pro výrobu uhlíkových nanotrubiček byla zvolena metoda CVD. Při které se keramické destičky umisťují do pece (obr. 22). Na TUL jsme pro výrobu CNT

použili pec z katedry netkaných textilií. Pec je zahřívána odporovým topným drátem navinutým na keramické trubce. Topení je pouze ve střední části pece. Protože je topení pouze ve střední části pece, nejstabilnější teplota je uprostřed a na koncích pece se teplota snižuje (graf 4). Teplota v peci se měří Pt-Pt/Rh termočlánkem.

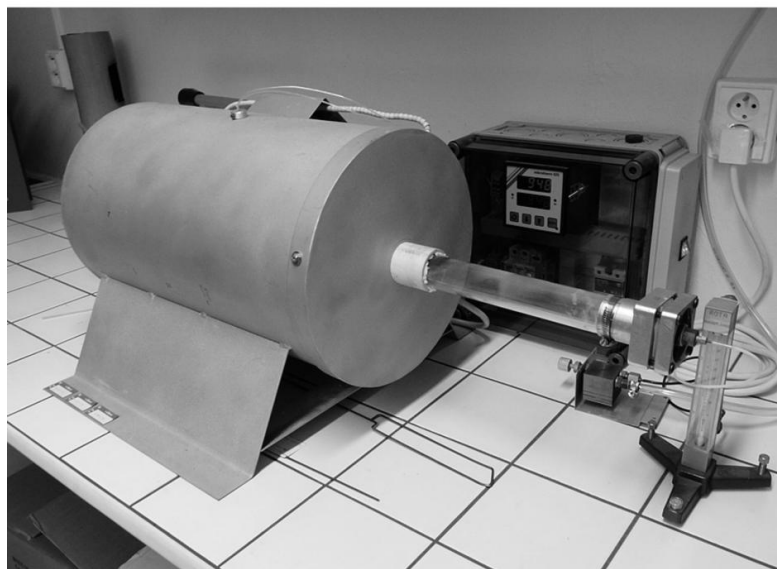


Graf 4.: Stabilní teplota pece [9]

V peci je dále umístěna cca 1 m dlouhá křemenná trubice o vnitřním průměru 34 mm, kterou se do pece vhání plyn. Do středu pece, kde je tepelně stálá oblast, se umisťuje křemenná lodička se vzorky (obr. 39).



Obr. 39.: Lodička se vzorky



Obr. 22.: Pec pro výrobu nanotrubic

Popis postupu:

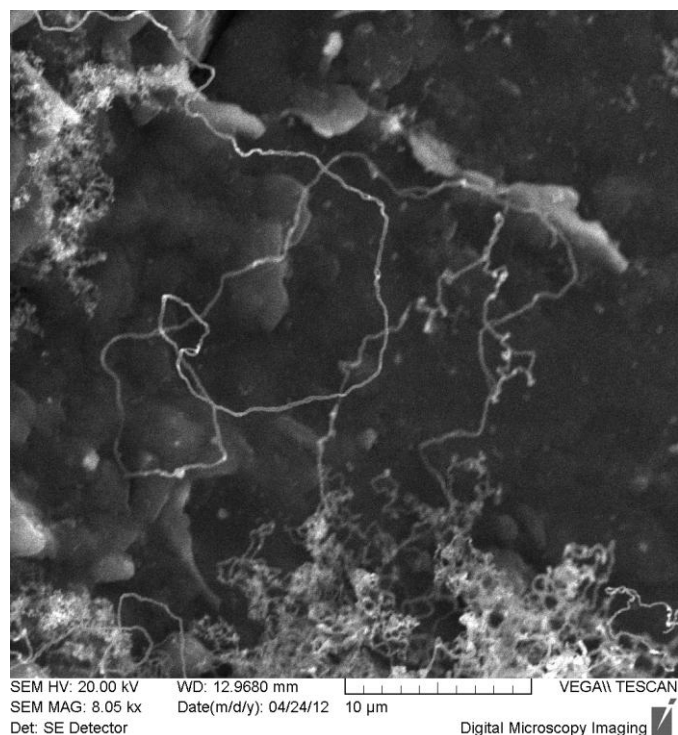
Do pece se vhání plyn z jedné strany trubice a na druhé straně pece vycházejí zplodiny. Tyto zplodiny postupují na promývačku a hadicí mimo laboratoř. Jakmile je vložena lodička se vzorky, důkladně se uzavře trubice. Do trubice je vháněn dusík. Všechn kyslík je vytlačen dusíkem a tím vzniká inertní atmosféra zabraňující oxidaci katalyzátoru. Průtok dusíku se pohybuje okolo 150 ml/min. Po několika minutách se průtok dusíku sníží na 40 ml/min. Jakmile je snížen dusík, nastaví se teplotní režim na regulátoru (tzn. doba ohřevu, cílová teplota a výdrž při této teplotě). Dusík se vypne po dosažení reakční teploty. Nyní se pustí zemní plyn o určitém průtoku a po určitou dobu [9].

Na vzorky byla nastavena teplota 850 °C. Teplota v peci se každou minutu zvyšovala o 3 °C. Průtok zemního plynu byl nastaven na 40 ml/min. Doba výdrže byla 60 min a poté se pec nechala vychladnout min 12 hod.

### 3.5 SEM snímky produktů

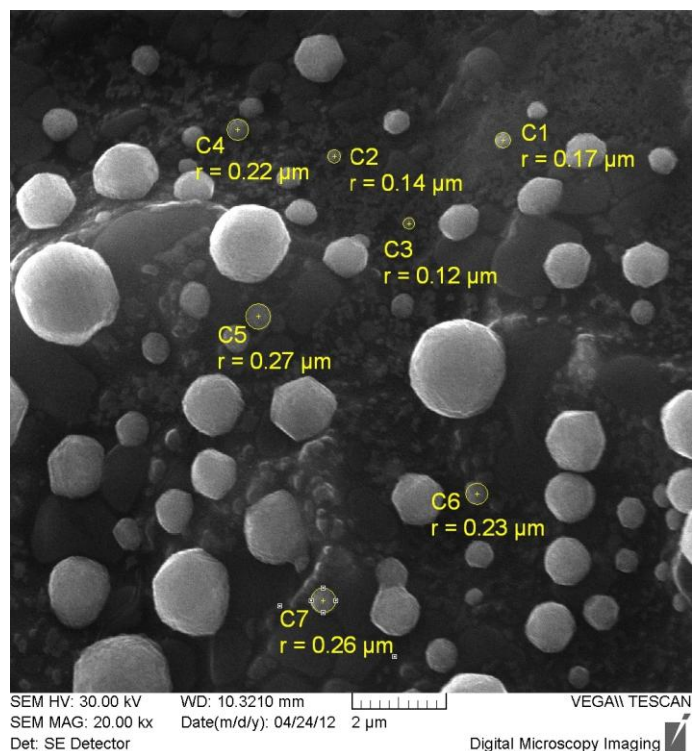
Na vzorky, které byly vyjmuty z pece, jsme se podívali pomocí rastrovací elektronové mikroskopie.





Obr. 23.: SEM keramika

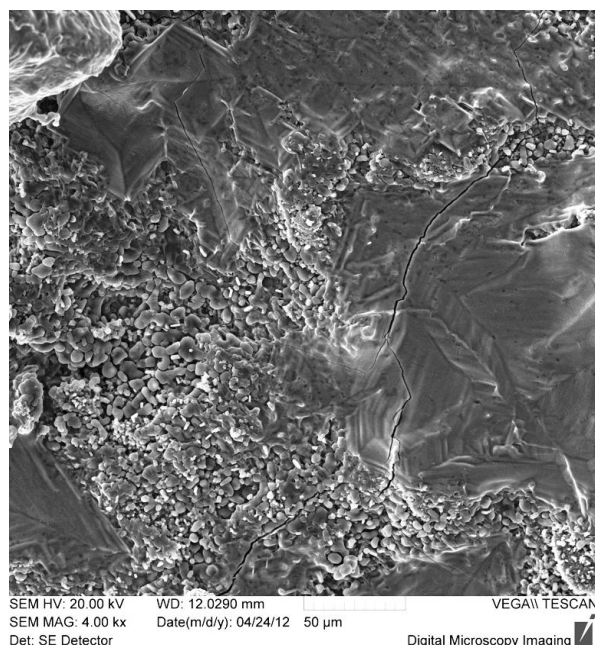
Na obr. 23 je zobrazen růst nanotrubic na samotné keramice. Protože keramika obsahuje mnoho přechodných prvků, jsou zde vidět nanotrubice. U těchto nanotrubic nelze přesně stanovit, ze které sloučenina vznikla. Trubice vyobrazená na obr. 23, je dlouhá cca 100 µm. Tato trubice je pokroucená a vystupuje z části jiné trubice.



Obr. 24.: SEM keramiky a  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$

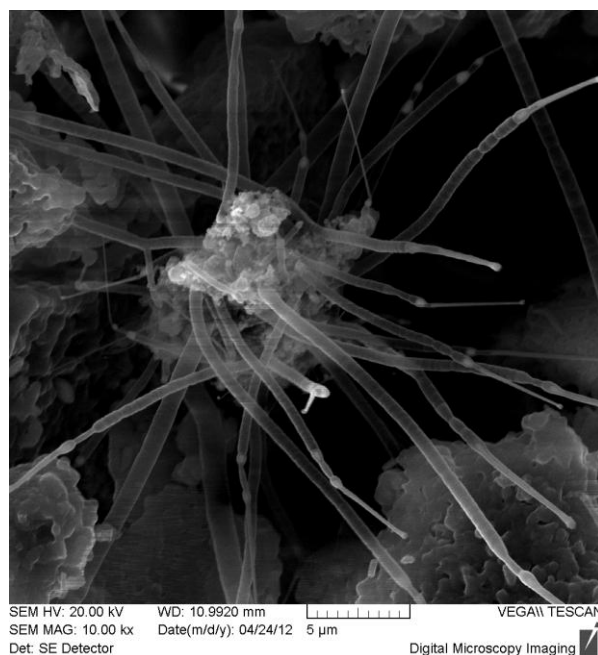


Na obr. 24 je zobrazena keramika s fosforečnanem nikelnatým. Na obr. 24 jsou zobrazeny kulaté útvary. Tyto útvary vznikají pouze na místech, kde není vrstva zcela spečená. Můžeme se domnívat, že tyto útvary jsou fullereny. Tyto fullereny dosahují různé velikosti. Mohou mít průměr okolo 0,28  $\mu\text{m}$ , ale i přes 2  $\mu\text{m}$ .



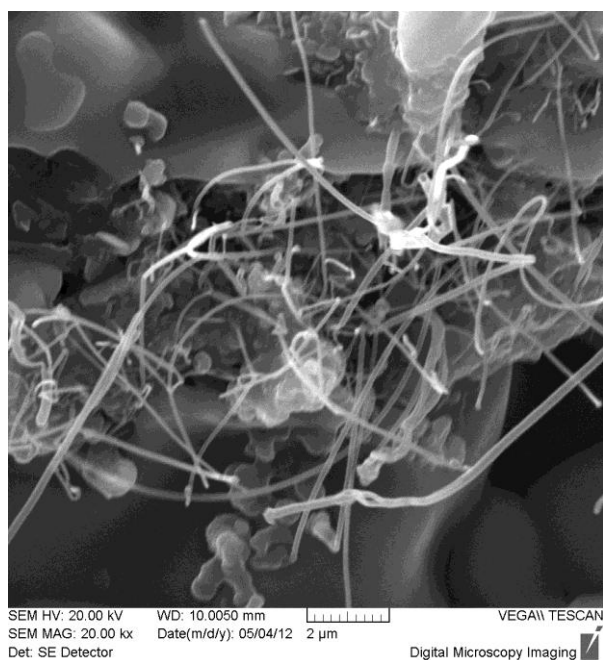
Obr. 25.: SEM keramika a  $\text{FePO}_4$

Obr. 25 představuje keramiku a fosforečnan železitý. Tato vrstva je sklovitá a takřka rovná. Na této vrstvě nevznikly žádné nanoútvary. Pravděpodobně fosforečnan železitý v oblasti použitých teplot vysoce stabilní a nedovolí železitým iontům reagovat s uhlovodíkovými plyny na karbidy. Pravděpodobně je to dáno překrytím železa fosforečnanem.



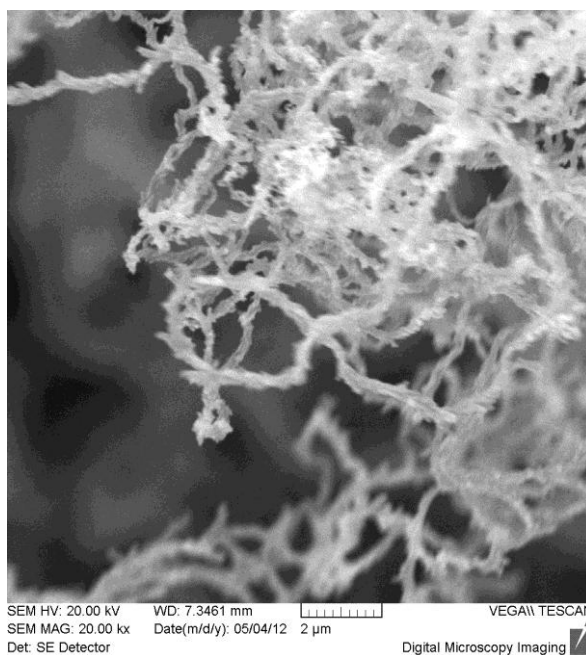
Obr. 26.: SEM keramika a  $\text{AlPO}_4$

Na obr. 26 je SEM snímek keramiky s fosforečnanem hlinitým. Na obrázku jsou vidět mnohostěnné nanotrubičky, vycházející nejspíš z částice, která vznikla natavením oxidů přechodných prvků fosforečnanem hlinitým. Tyto trubice jsou různě široké. U katalyzátoru jsou široké a ke konci jsou slabé. Tloušťka nanotrubic se pohybuje od 50 nm do 0,5  $\mu\text{m}$ .



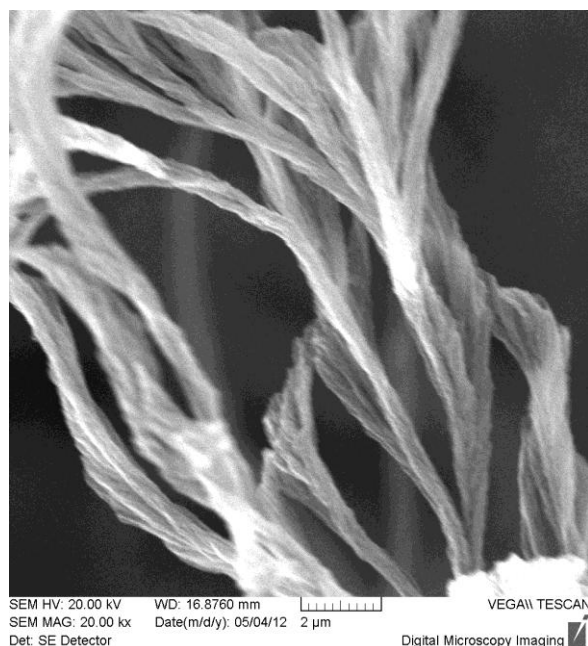
Obr. 27.: SEM keramika a  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$

Na obr. 27 jsou vidět nanotrubičky lomené. Shluky nanotrubiček jsou řídce umístěny na povrchu. Dále je vidět hladká spečená část katalyzátoru, která vznikla natavením fosforečnanu. Na některých oblastech fosforečnan není spečen, tudíž vznikly nanotrubičky. Nanotrubičky jsou dlouhé cca 6  $\mu\text{m}$ . Jejich průměr činí od 200 nm do 500 nm.



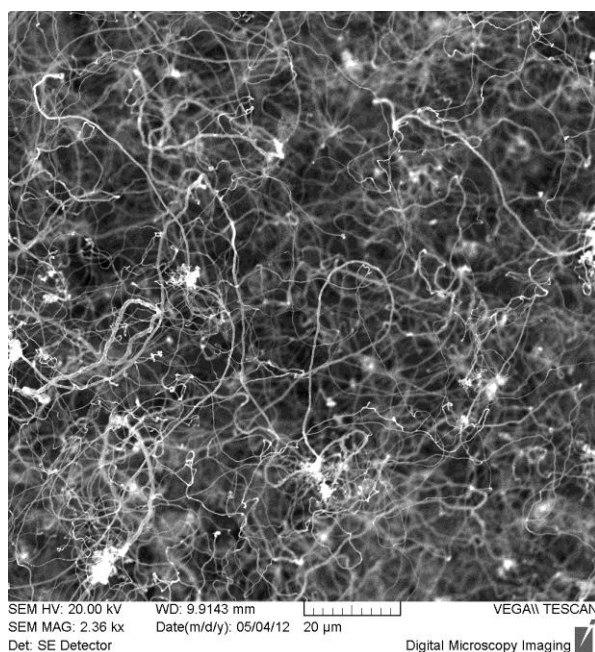
Obr. 28.: SEM keramika a  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$

Na obrázku 28 je vidět trs nanotrubiček. Tyto nanotrubičky nejsou rovné, spíše připomínají rybí kost. Trubičky jsou velmi dlouhé minimálně 14  $\mu\text{m}$ . Jejich průměr je cca 500 nm.



Obr. 29.: SEM keramika a  $\text{FePO}_4 + \text{AlPO}_4$

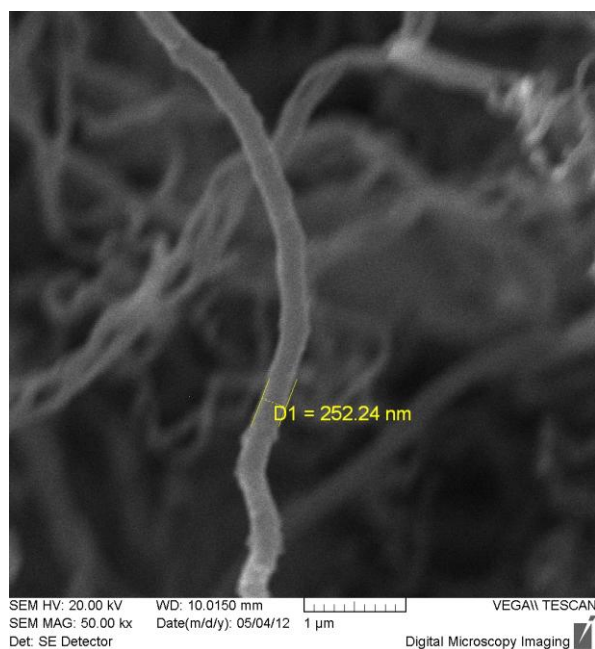
Směs katalyzátoru  $\text{FePO}_4 + \text{AlPO}_4$  (Obr. 29) nám dala trubičky ve formě provázků. Tyto provázky jsou spleteny do silnějších provázků. Jednotlivé nanotrubičky mají průměr v jednotkách nm. Celé svazky mají průměr okolo 1 µm. Délka svazků začíná od 6 µm.



Obr. 30.: SEM keramika a  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{FePO}_4$

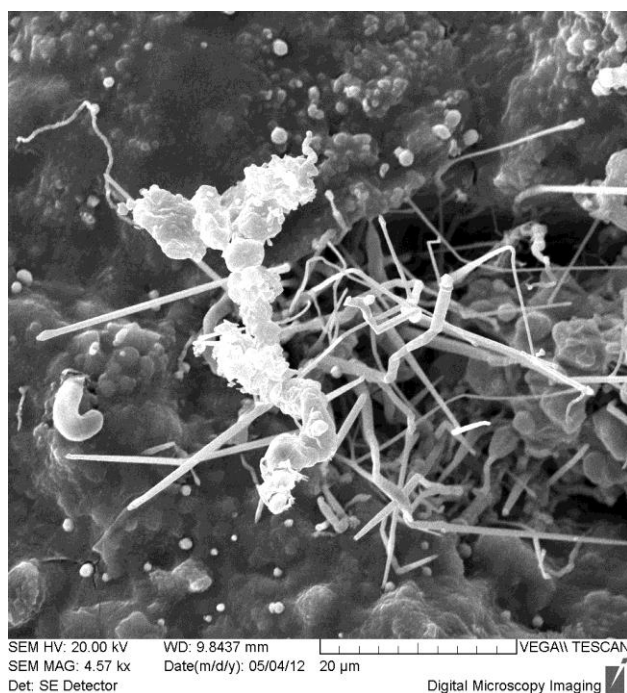
Na snímku (Obr. 30) jsou vidět produkty na katalyzátoru  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{FePO}_4$ . Při použití tohoto katalyzátoru nám vznikly velmi dlouhé nanotrubičky okolo

100  $\mu\text{m}$ . Tyto trubičky jsou nerovné a jejich tloušťka se pohybuje okolo 10-100 nm. Tyto nanotrubičky jsou zamotané.



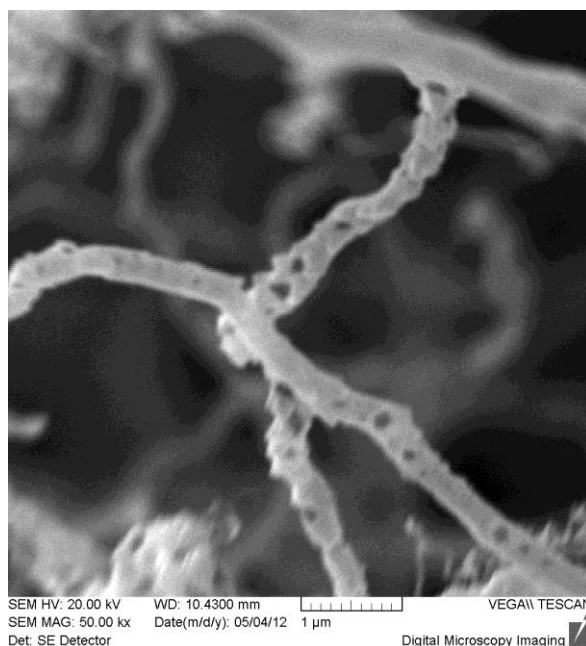
Obr. 31.: SEM keramika a  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{AlPO}_4$

Při použití směsi fosforečnanu hlinitého a kobaltnatého vzniká spleť nanotubic, nejsilnější trubička má průměr 252 nm, ostatní jsou tenčí (Obr. 31). Jejich povrch je nerovný, připomínající svým typem „rybí kost“.



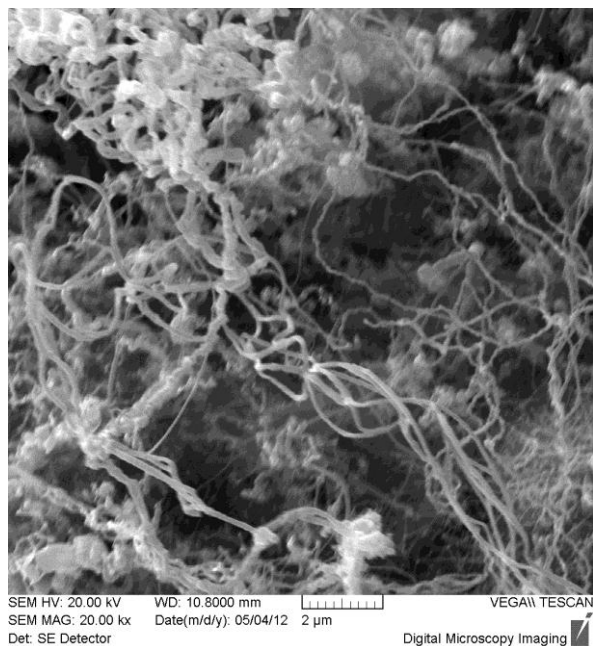
Obr. 32.: SEM keramika a  $\text{FePO}_4 + \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$

Při změně podmínek především kolísáním rychlostí průtoku, vznikají zlomeniny na nanotrubičkách (Obr. 32). Tyto nanotrubičky na katalyzátoru  $\text{FePO}_4 + \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  vznikaly pouze ojediněle a jen tam, kde byla narušena vrstva spečeného fosforečnanu. Nanotrubičky jsou dlouhé cca 20  $\mu\text{m}$  a méně. Průměr nejtlustší nanotrubičky je 2  $\mu\text{m}$  a velikost nejtenčí se pohybuje okolo 100 nm. Na obrázku je vidět útvar, nejspíše se jedná o grafitové částice.



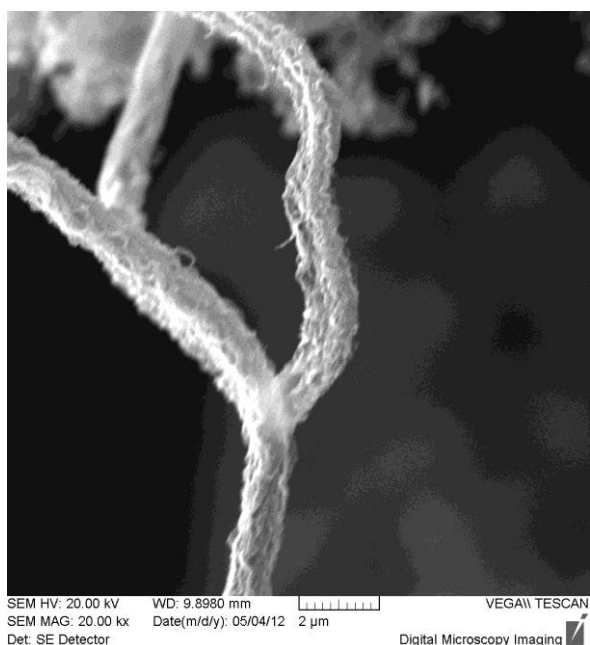
Obr. 33.: SEM keramika a  $\text{AlPO}_4 + \text{Ni}_3\text{PO}_4$

Na keramice s katalyzátorem  $\text{AlPO}_4 + \text{Ni}_3\text{PO}_4$  vznikly útvary řetízkovitě srostlé (Obr. 33). Tento útvar má průměr 200 nm a skládá se z menších nanotrubiček. Nanotrubičky mohou měřit desítky nm. Řetízkovité útvary se různě napojovaly na ostatní trubice.



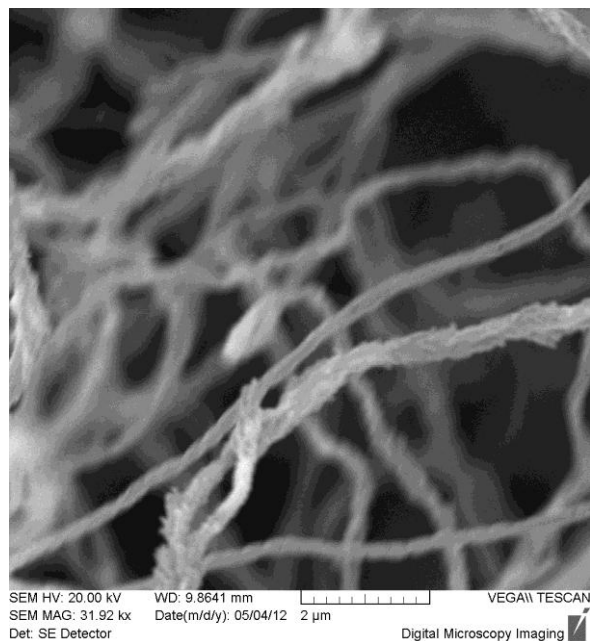
Obr. 34.: SEM keramika a  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

Na obrázku 34 je vidět splet' různě širokých nanotrubic. Nejtenčí nanotrubička je cca 50 nm široká a nanotrubička s největším průměrem má 300 nm. Nanotrubičky jsou dlouhé přes 8 μm. Některé nanotrubičky jsou zlomené.



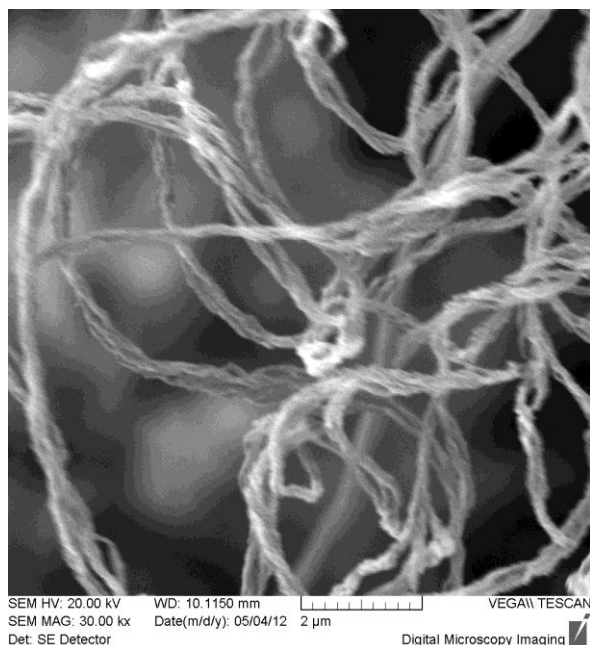
Obr. 35.: SEM keramika a  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$

Při použití keramiky a katalyzátoru  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  vznikly provazovitě spojené nanotrubičky. Jeden z těchto „provázků“ má průměr 1 μm (Obr. 35). Skládá se ze stavebních částic dlouhých 1 μm, které mají průměr v desítkách nm.



Obr. 36.: SEM keramika a  $\text{MnO}_2$

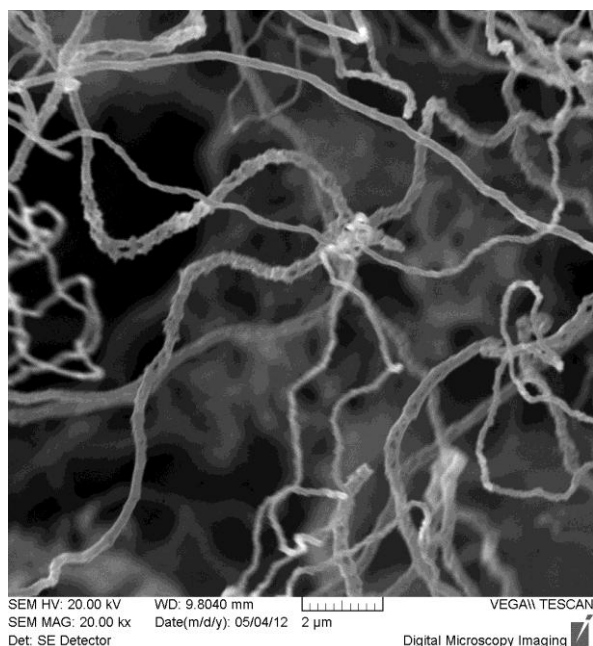
Na obr. 36 jsou vidět nanotrubičky při použití katalyzátoru  $\text{MnO}_2$ . Tyto nanotrubičky jsou střípané, nejspíš je to způsobené zamotáním mnoha menších nanotrubiček. Jsou různě na sebe napojené. Jejich průměr je od 200 nm do 1 µm. Tyto nanotrubičky jsou velice dlouhé.



Obr. 37.: SEM keramika a  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$

Na keramice s použitím katalyzátoru  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  vznikly nanotrubičky složené z jemnějších stavebních částic spletených do lana. Tato spletená lana nanotrubiček jsou různě zamotána. Tloušťka takového lana činí 200 nm.





Obr. 38:: SEM keramika a  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$

Na obr. 38 se vytvořil za použití keramiky a katalyzátoru  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  kostrovitý útvar. Tento kostrovitý útvar se skládá z jemnějších nanotrubiček zapletených do sebe. Útvar je dlouhý minimálně 8  $\mu\text{m}$ . Jeho průměr se pohybuje od 200 nm do 350 nm. Tyto kostrovité útvary jsou různě propleteny do sebe.

## 4. Závěr

V bakalářské práci jsem podle zadání vytvořila řadu katalyzátorů určených k výrobě uhlíkových nanočástic. V souladu s literaturou mají katalyzátory velký vliv na tvorbu uhlíkových nanotrubic. Pro syntézu nanotrubic jsem použila metodu CVD. Porovnávala jsem SEM snímky nanotrubic vzniklých z katalyzátorů (tabulka 1). Jako substrát byla použita keramika a jako katalyzátory jsem použila fosforečnany železa, niklu, kobaltu, hliníku. Dále jsem použila směs podvojných oxidů mědi, železa, kobaltu. Při použití katalyzátoru  $\text{FePO}_4 + \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  (Obr. 32) vystupují z určitých malých míst rovné uhlíkové nanotrubice. U katalyzátoru  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{FePO}_4$  vznikla spousta dlouhých nanotrubic. Tvorbu nanotrubic ovlivnil fosforečnan, který při spečení zamezil přístup ke kovovým iontům. Pouze místa s prasklinami vytvořila nová centra pro nanotrubice (Obr. 26). Nejzáhadnější se jeví katalyzátor  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  s keramikou (Obr. 24). Zde pravděpodobně vznikly fullereny.

Tabulka 1.: Popis nanotrubic z SEM snímků

OBRÁZEK č.	POPIS SNÍMKU
23	samotná keramika-dlouhé, pokroucené nanotrubice
24	keramika+Ni <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> - kulovité útvary
25	keramika a FePO <sub>4</sub> - žádné nanotrubice
26	keramika a AlPO <sub>4</sub> - krátké, rovné trubice
27	keramika a Co <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> - místy lomenné nanotrubice
28	keramika a Co <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> +Ni <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> - trsy ve tvaru rybí kosti
29	keramika a FePO <sub>4</sub> +AlPO <sub>4</sub> -svazky nanotrubic
30	keramika a Co <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> +FePO <sub>4</sub> -smotky dlouhých nanotrubic
31	keramika a Co <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> +AlPO <sub>4</sub> -detailní spleť nanotrubic
32	keramika a FePO <sub>4</sub> +Ni <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> - krátké lomenné nanotrubice
33	keramika a AlPO <sub>4</sub> +Ni <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -řetízkovité nanotrubice
34	keramika a CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> - spleť nanotrubic o rovném průměru
35	keramika a CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -detail nanotrubic provazovitě spojené
36	keramika a MnO <sub>2</sub> -střapaté nanotrubice spletené z užších
37	keramika a MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -lanovité nanotrubice
38	keramika a ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -řetízkovité nanotrubice

## 5. Literatura

- [1] DUPUIS, A.-C. The catalyst in the CCVD of carbon nanotubes – a review. V *Progress in Materials Science*. 2005. Vol. 50, no. 8, s. 929–961.
- [2] EZGI, D.-T. Production of Carbon Nanotubes by Iron Catalyst. V. Vol. 2011, no. 79, s. 7.
- [3] GAŽO, J. *Všeobecná a anorganická chémia*. 3. vyd. vyd. Bratislava: Alfa, 1981. 804 s.
- [4] GUO, T. et al. Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization. V *Chemical Physics Letters*. 1995. Vol. 243, no. 1–2, s. 49–54.
- [5] HAASE, D. et al. Facile one-step-synthesis of carbon wrapped copper nanowires by thermal decomposition of Copper(II)-acetylacetonate. V *Surface and Coatings Technology*. 2007. Vol. 201, no. 22–23, s. 9184–9188.
- [6] HE, C. et al. Study of aluminum powder as transition metal catalyst carrier for CVD synthesis of carbon nanotubes. V *Materials Science and Engineering: A*. 2006. Vol. 441, no. 1–2, s. 266–270.
- [7] CHATTERJEE, A.K. et al. CVD synthesis of carbon nanotubes using a finely dispersed cobalt catalyst and their use in double layer electrochemical capacitors. V *Electrochimica Acta*. 2003. Vol. 48, no. 23, s. 3439–3446.
- [8] CHOTĚBOR, M. *Laboratorní výroba uhlíkových nanotrubic*. Diplomová práce. vyd. Liberec: Technická univerzita v Liberci 92 s.
- [9] JANSTA, R. *Syntéza uhlíkových nanočástic na speciálních substrátech*. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2011. 58 s.
- [10] KHEDR, M.H. et al. Catalytic decomposition of acetylene over CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> core shell nanoparticles for the production of carbon nanotubes. V *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2009. Vol. 84, no. 2, s. 117–123.
- [11] KHEDR, M.H. et al. Effect of temperature on the kinetics of acetylene decomposition over reduced iron oxide catalyst for the production of carbon nanotubes. V *Applied Surface Science*. 2008. Vol. 255, no. 5, Part 1, s. 2375–2381.
- [12] KOŠŤÁKOVÁ, E. [online]. Dostupné na internetu: <[http://www.ft.tul.cz/depart/knt/nanotex/2.predn%C3%A1ska%20\\_final%202010\\_na%20web.pdf](http://www.ft.tul.cz/depart/knt/nanotex/2.predn%C3%A1ska%20_final%202010_na%20web.pdf)>.
- [13] KOŠŤÁKOVÁ, E. [online]. Dostupné na internetu: <[http://www.ft.tul.cz/depart/knt/nanotex/2.predn%C3%A1ska%20\\_final%202010\\_na%20web.pdf](http://www.ft.tul.cz/depart/knt/nanotex/2.predn%C3%A1ska%20_final%202010_na%20web.pdf)>.

- [14] LAGNO, F. - DEMOPOULOS, G.P. Synthesis of Hydrated Aluminum Phosphate,  $\text{AlPO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{AlPO}_4\text{--H}_3$ ), by Controlled Reactive Crystallization in Sulfate Media. V *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005. Vol. 44, no. 21, s. 8033–8038.
- [15] LAMASTRA, F.R. et al. Morphology and structure of electrospun  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ /multi-wall carbon nanotubes composite nanofibers. V *Chemical Engineering Journal*. 2010. Vol. 162, no. 1, s. 430–435.
- [16] LIANG, M. et al. Comparison of reduction behavior of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  and  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  by TPR technique. V *Journal of Natural Gas Chemistry*. 2009. Vol. 18, no. 1, s. 110–113.
- [17] MAAZ, K. et al. Synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) nanoparticles prepared by wet chemical route. V *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2007. Vol. 308, no. 2, s. 289–295.
- [18] MAGHSOODI, S. et al. A novel continuous process for synthesis of carbon nanotubes using iron floating catalyst and  $\text{MgO}$  particles for CVD of methane in a fluidized bed reactor. V *Applied Surface Science*. 2010. Vol. 256, no. 9, s. 2769–2774.
- [19] MORAVEC, Z. Kovové komplexy pentahaptofullerenů | Zdeněk Moravec. V [online]. Dostupné na internetu: <<http://z-moravec.net/chemie/chemie-aktuality/kovove-komplexy-pentahaptofullerenu/>>.
- [20] MORONE, R. et al. [online]. Dostupné na internetu: <[http://research.che.tamu.edu/groups/Seminario/materials/G08\\_CNT.pdf](http://research.che.tamu.edu/groups/Seminario/materials/G08_CNT.pdf)>.
- [21] MYLVAGANAM, K. - ZHANG, L.C. Ballistic resistance capacity of carbon nanotubes. V *Nanotechnology*. 2007. Vol. 18, s. 475701.
- [22] REMY, H. *Anorganická chemie*. 2. čes. vyd. vyd. Praha: Nakladatelství techn. lit, 1971. 936 s.
- [23] SCHNITZLER, M.C. - ZARBIN, A.J.G. Utilization of iron oxide film obtained by CVD process as catalyst to carbon nanotubes growth. V *Journal of Solid State Chemistry*. 2009. Vol. 182, no. 10, s. 2867–2872.
- [24] SWIFT, H.E. et al. [online]. 1980. Dostupné na internetu: <<http://patft.uspto.gov/netacgi/nph-Parser?Sect2=PTO1&Sect2=HITOFF&p=1&u=/netahtml/PTO/search-bool.html&r=1&f=G&l=50&d=PALL&RefSrch=yes&Query=PN/4228036>>.
- [25] TANAKA, Y. - KINOSE, Y. [online]. Dostupné na internetu: <<http://www.google.com/patents/US20100282612>>.
- [26] WIKIPEDIA CONTRIBUTORS [online]. [s.l.]: Wikimedia Foundation, Inc., 2012. Dostupné na internetu: <[http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Carbon\\_nanotube&oldid=487425248](http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Carbon_nanotube&oldid=487425248)>.
- [27] WIKIPEDIA CONTRIBUTORS [online]. [s.l.]: Wikimedia Foundation, Inc., 2012. Dostupné na internetu:

<[http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Optical\\_properties\\_of\\_carbon\\_nanotubes&oldid=486815533](http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Optical_properties_of_carbon_nanotubes&oldid=486815533)>.

[28] WIKIPEDIA CONTRIBUTORS [online]. [s.l.]: Wikimedia Foundation, Inc., 2012. Dostupné na internetu: <<http://cs.wikipedia.org/w/index.php?title=Uhl%C3%ADk&oldid=8424322>>.

[29] A Nanotube Patch to Help Heal the Heart - Technology Review. V *Technology Review* [online]. Dostupné na internetu: <<http://www.technologyreview.com/biomedicine/37610/>>.

[30] ED XRF - Spektrometer ElvaX II | Analytické prístroje | Laboratórne prístroje - Intertec, spol. s r. o. V [online]. Dostupné na internetu: <<http://www.laboratornepristroje.sk/vmchk/analyticke-pristroje/ed-xrf-spektrometer-elvax-ii.html>>.

[31] EDXRF | PANalytical. V [online]. Dostupné na internetu: <<http://www.panalytical.com/index.cfm?pid=133>>.

[32] Fosforečnan železitý p.a., vyžíhaný (max. 0.001% SO<sub>4</sub>) EMSURE® | Merck Millipore Czech Republic. V [online]. Dostupné na internetu: <[http://www.merckmillipore.com/czech-republic/fosfore%c4%8dnan-%c5%beeazit%c3%bd/MDA\\_CHEM-103935/p\\_Lzmb.s1LHyQAAAEWEOEfVhTl](http://www.merckmillipore.com/czech-republic/fosfore%c4%8dnan-%c5%beeazit%c3%bd/MDA_CHEM-103935/p_Lzmb.s1LHyQAAAEWEOEfVhTl)>.

[33] Fullereny a nanotrubičky – Wikiknihy. V [online]. Dostupné na internetu: <[http://cs.wikibooks.org/wiki/Fullereny\\_a\\_nanotubi%C4%8Dky#Fullereny](http://cs.wikibooks.org/wiki/Fullereny_a_nanotubi%C4%8Dky#Fullereny)>.

[34] Functionalized carbon nanotubes CNTs expand epoxy applications - ElectroIQ. V [online]. Dostupné na internetu: <<http://www.electroiQ.com/articles/stm/2011/02/functionalized-carbon-nanotubes-cnts-expand-epoxy-applications.html>>.

[35] Grafen - materiál budoucnosti. V [online]. Dostupné na internetu: <<http://fyzmatik.pise.cz/122032-grafen-material-budoucnosti.html>>.

[36] History of Carbon nanotube - Nanoscience & Nanotechnology. V [online]. Dostupné na internetu: <<http://sites.google.com/site/nanomodern/Home/CNT>>.

[37] Immunologie et Chimie Thérapeutique / Vectorisation. V [online]. Dostupné na internetu: <[http://www-ibmc.u-strasbg.fr/ict/vectorisation/nanotubes\\_eng.shtml](http://www-ibmc.u-strasbg.fr/ict/vectorisation/nanotubes_eng.shtml)>.

[38] Nanotube production. V [online]. Dostupné na internetu: <<http://ipn2.epfl.ch/CHBU/NTproduction1.htm>>.

[39] Single-walled carbon nanotube device fabrication using spin coating of dispersions. Doctoral Thesis / Dissertation | Louisiana Tech University | GRIN. V [online]. Dostupné na internetu: <<http://www.grin.com/en/doc/270835/single-walled-carbon-nanotube-device-fabrication-using-spin-coating-of>>.

[40] SureChem - Document - USPTO Applications - Publication No. 20070020171 - „Manganese dioxide, method and apparatus for producing the same, and battery

active material and battery prepared by using the same“ - Front Page. V [online]. Dostupné na internetu: <<http://www.surechem.org/index.php?Action=document&docId=1384492&db=USP TOA>>.

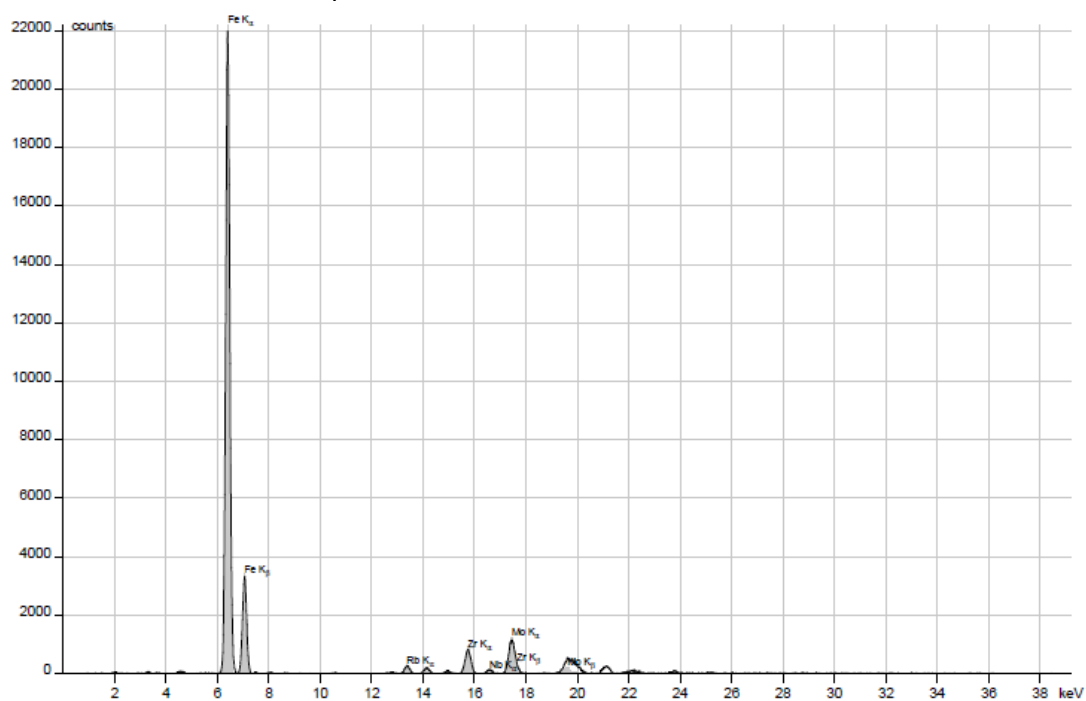
[41] The “nanorobots” NASA make the dream of a manned mission to Mars by 2020. V [online]. Dostupné na internetu: <<http://www.neno-tech-views.com/?p=3930>>.

[42] The History of Carbon Nanotubes – Who Invented The Nanotube? V [online]. Dostupné na internetu: <<http://nanogloss.com/nanotubes/the-history-of-carbon-nanotubes-who-invented-the-nanotube/#axzz1ti4DR5zI>>.

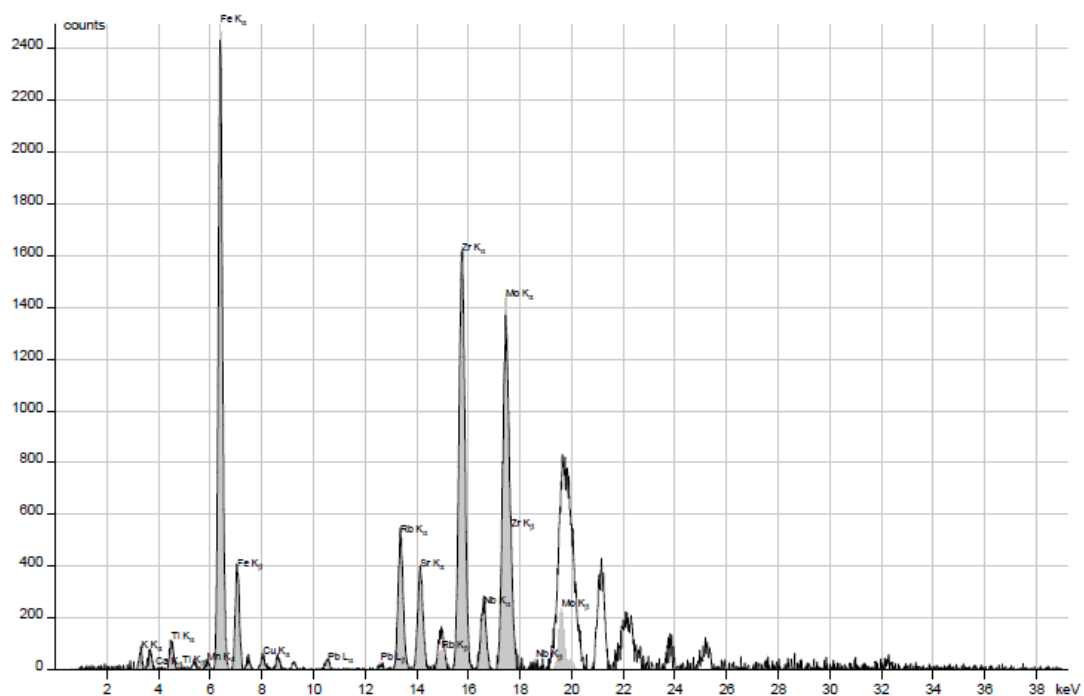
[43] Veřejně přístupná data IS VaVaI. V [online]. Dostupné na internetu: <[http://www.isvav.cz/resultDetail.do;jsessionid=D667A956447A7696C638197426C4BA16?rowId=RIV%2F00007064%3AK13\\_\\_%2F06%3A%230000732!RIV09-MV0-K13](http://www.isvav.cz/resultDetail.do;jsessionid=D667A956447A7696C638197426C4BA16?rowId=RIV%2F00007064%3AK13__%2F06%3A%230000732!RIV09-MV0-K13)>.

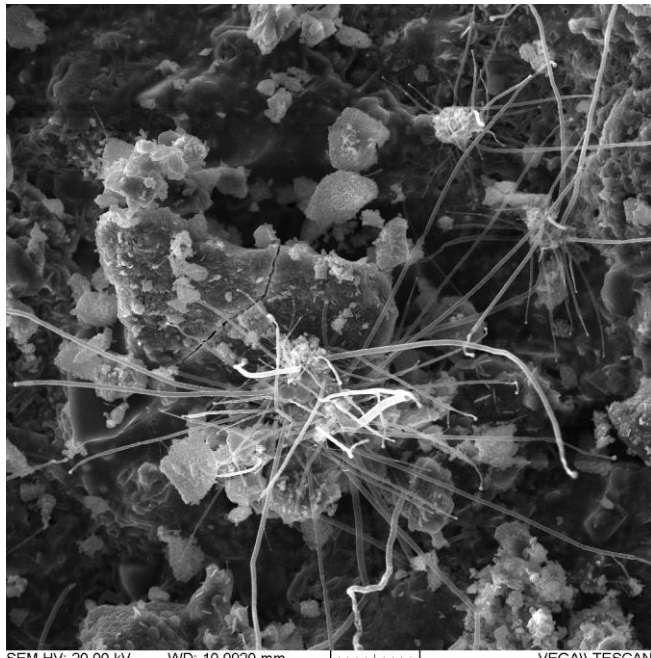
## 6. Příloha

Keramika+FePO<sub>4</sub>:

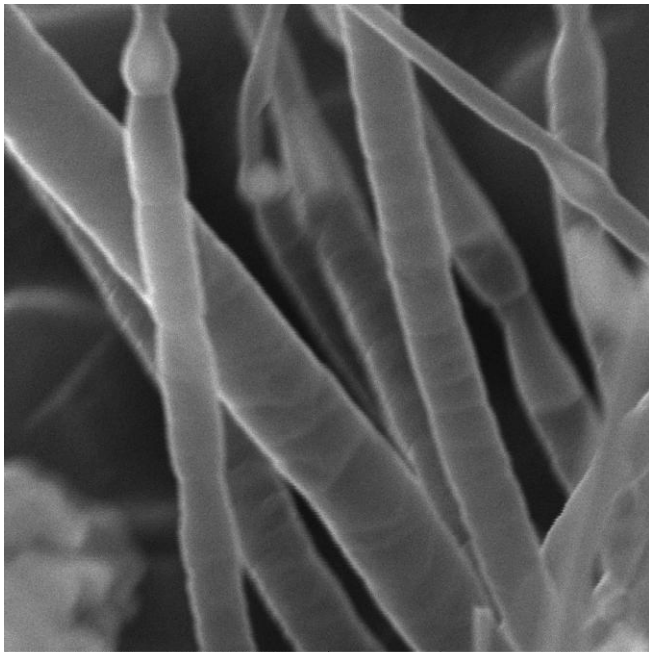


Keramika+AlPO<sub>4</sub>:





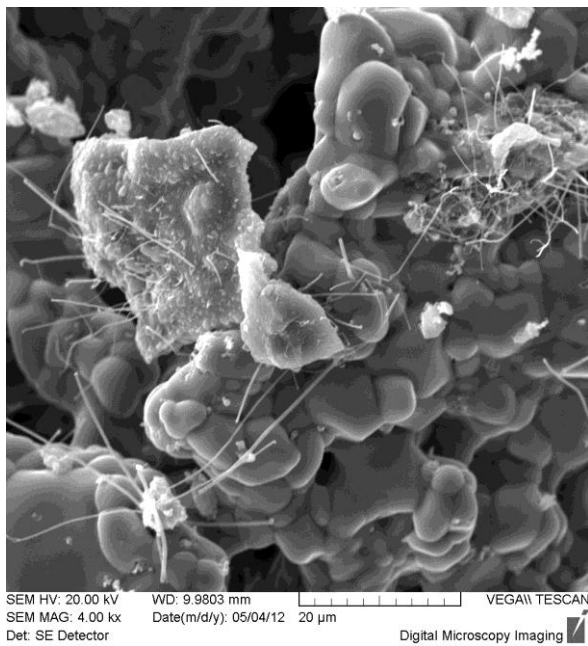
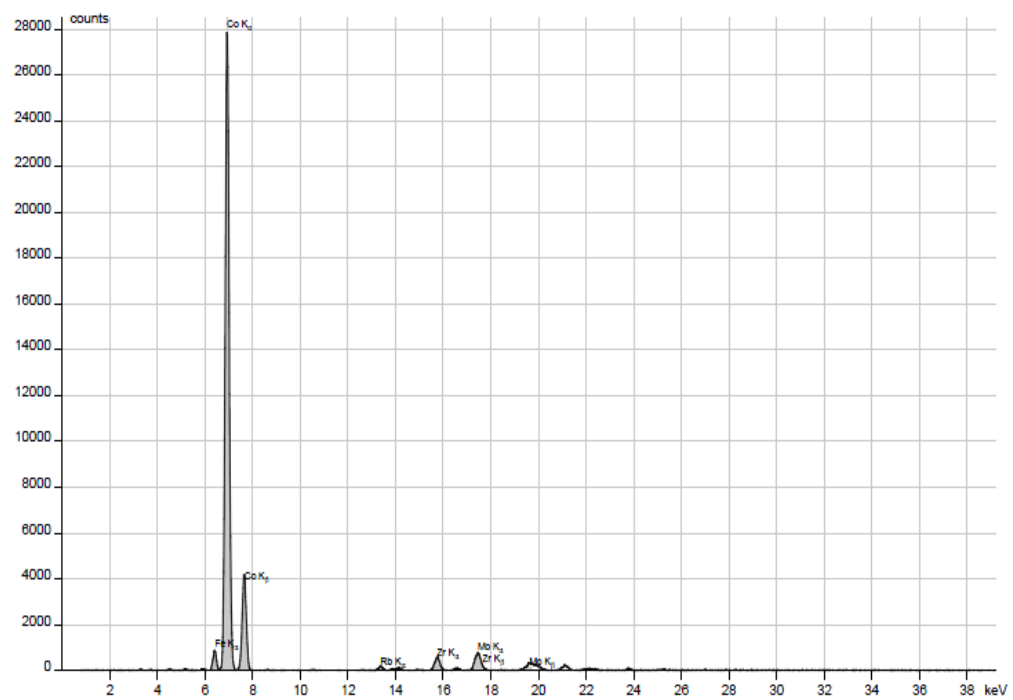
SEM HV: 20.00 kV WD: 10.9920 mm VEGA\\ TESCAN  
SEM MAG: 2.00 kx Date(m/d/y): 04/24/12 20 µm  
Det: SE Detector Digital Microscopy Imaging

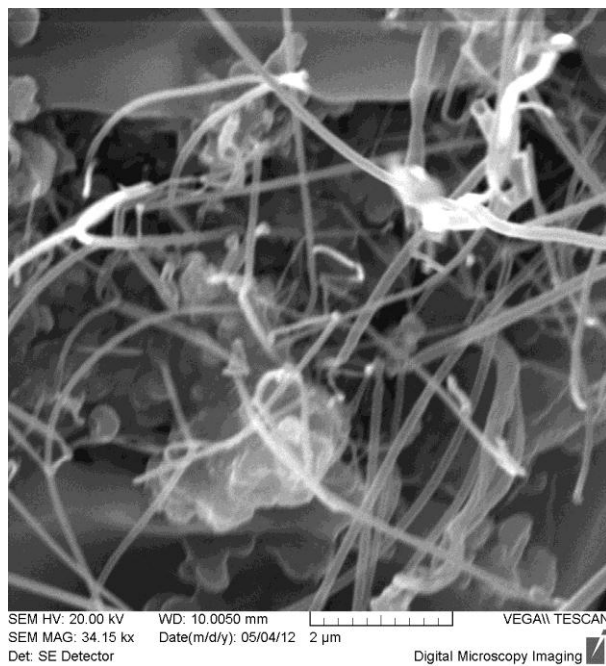


SEM HV: 20.00 kV WD: 10.9230 mm VEGA\\ TESCAN  
SEM MAG: 50.00 kx Date(m/d/y): 04/24/12 1 µm  
Det: SE Detector Digital Microscopy Imaging

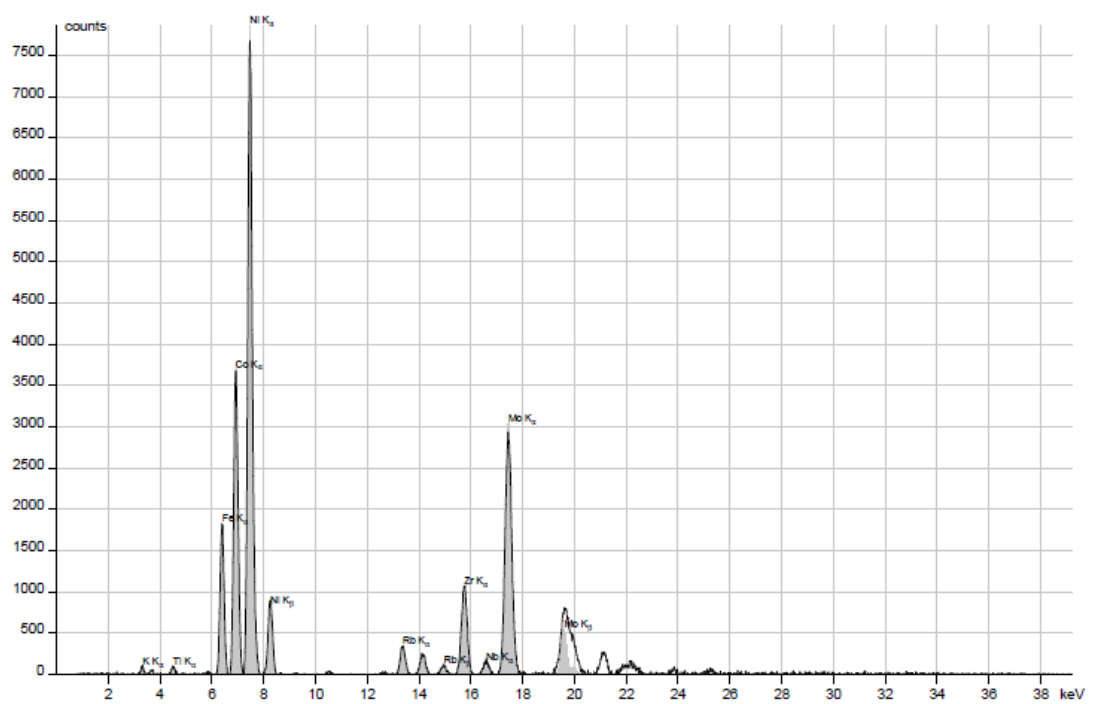


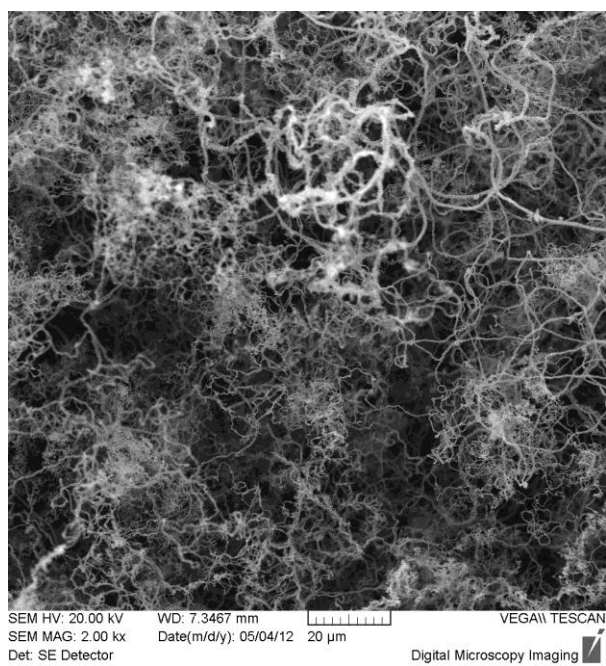
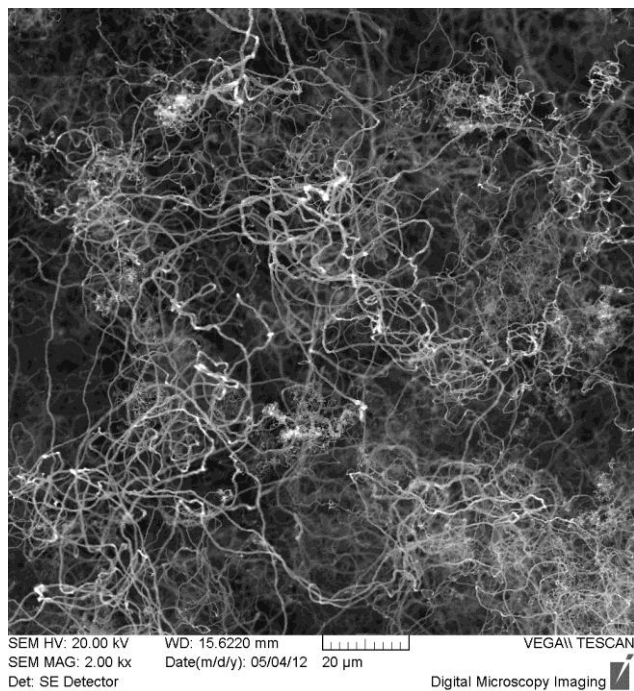
## Keramika+Co<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>:



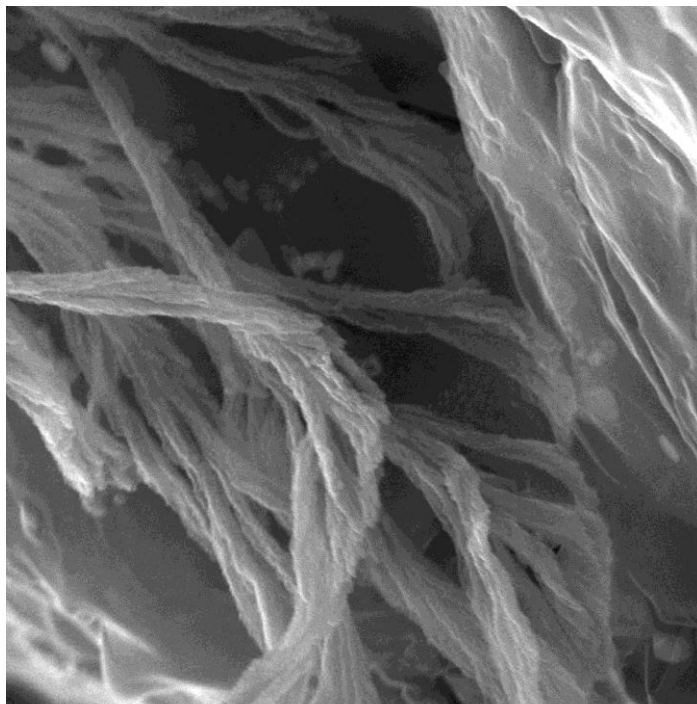
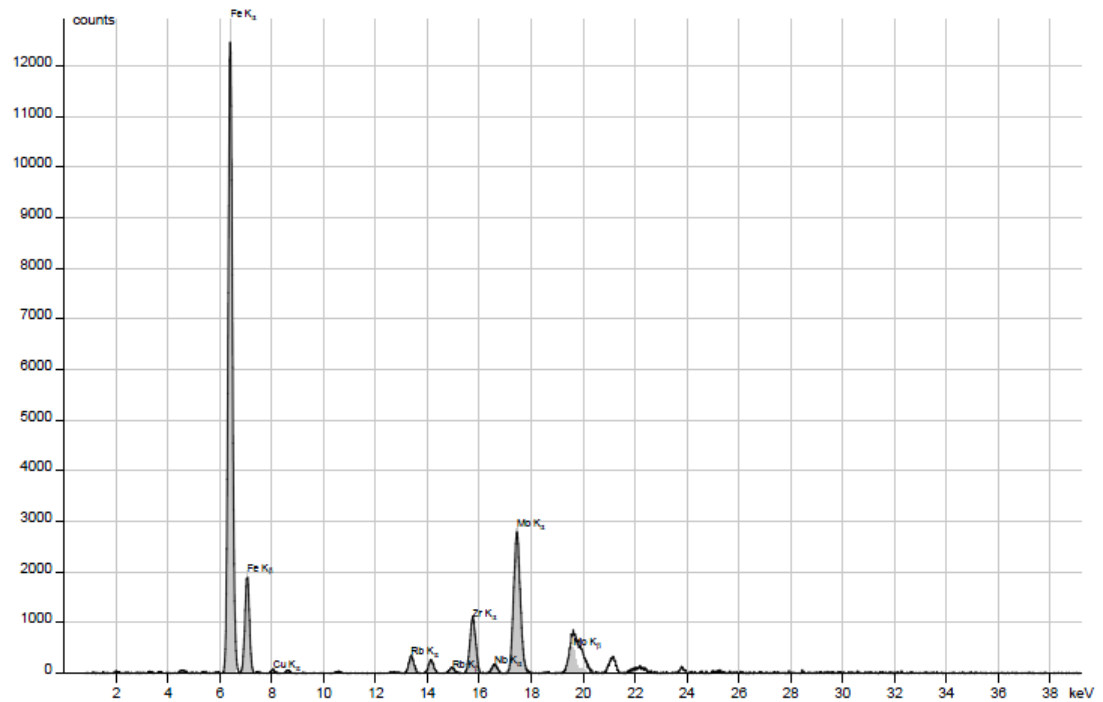


Keramika+ $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ :



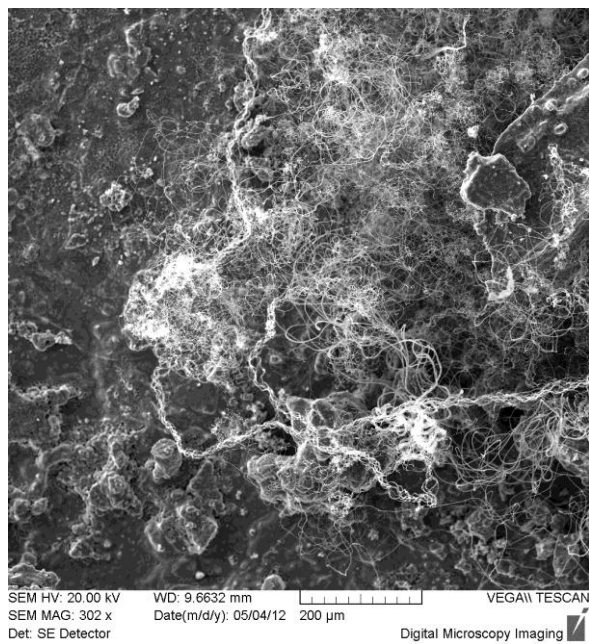


## Keramika a $\text{FePO}_4 + \text{AlPO}_4$ :

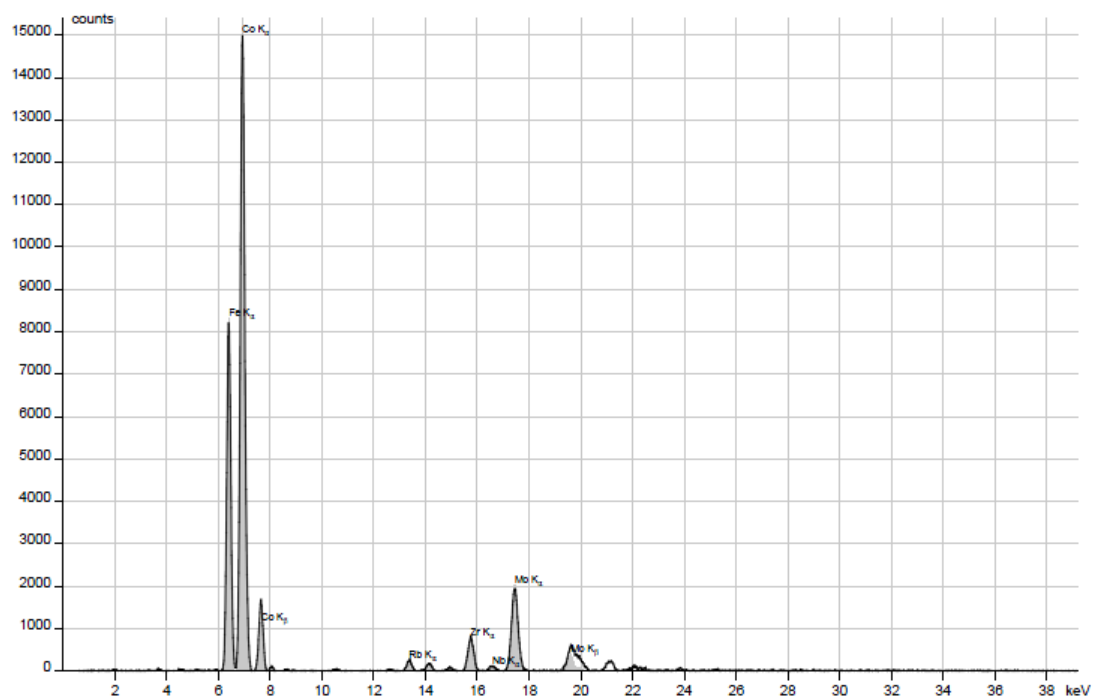


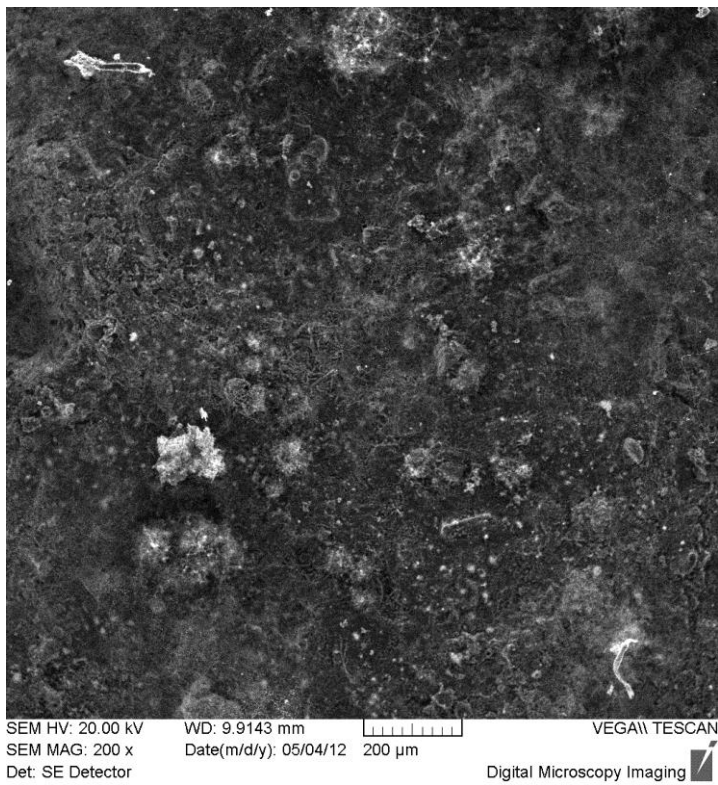
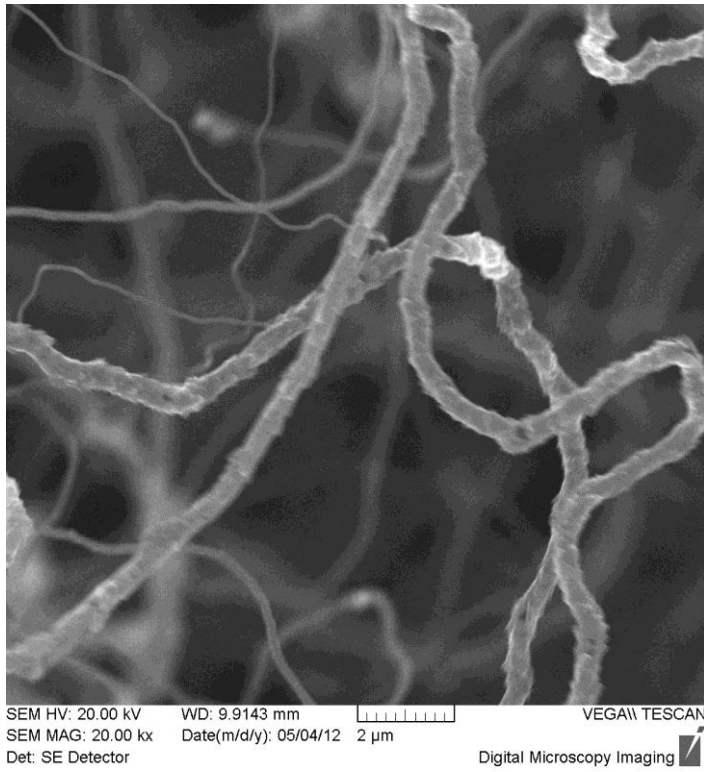
SEM HV: 20.00 kV WD: 9.6632 mm  
SEM MAG: 20.02 kx Date(m/d/y): 05/04/12  
Det: SE Detector

VEGA\\ TESCAN  
Digital Microscopy Imaging



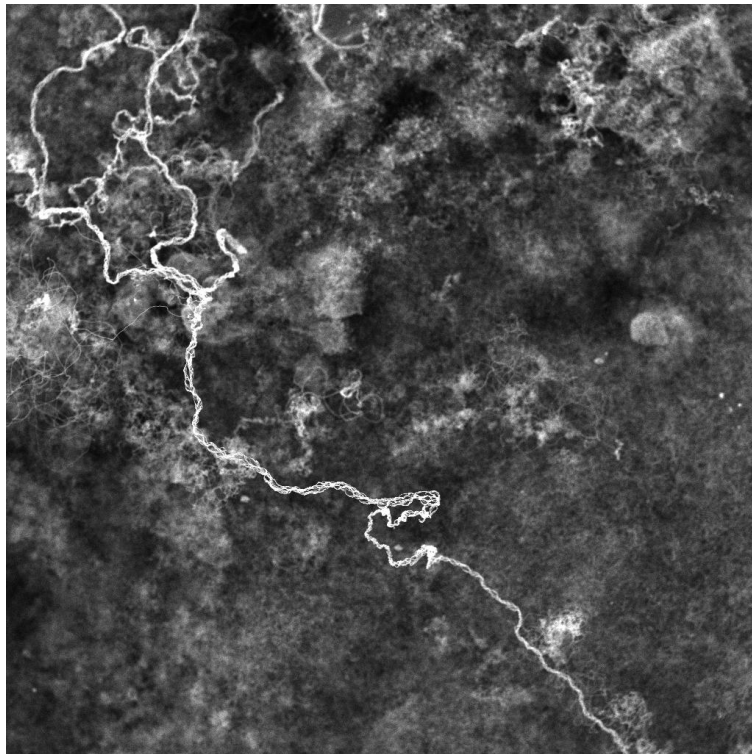
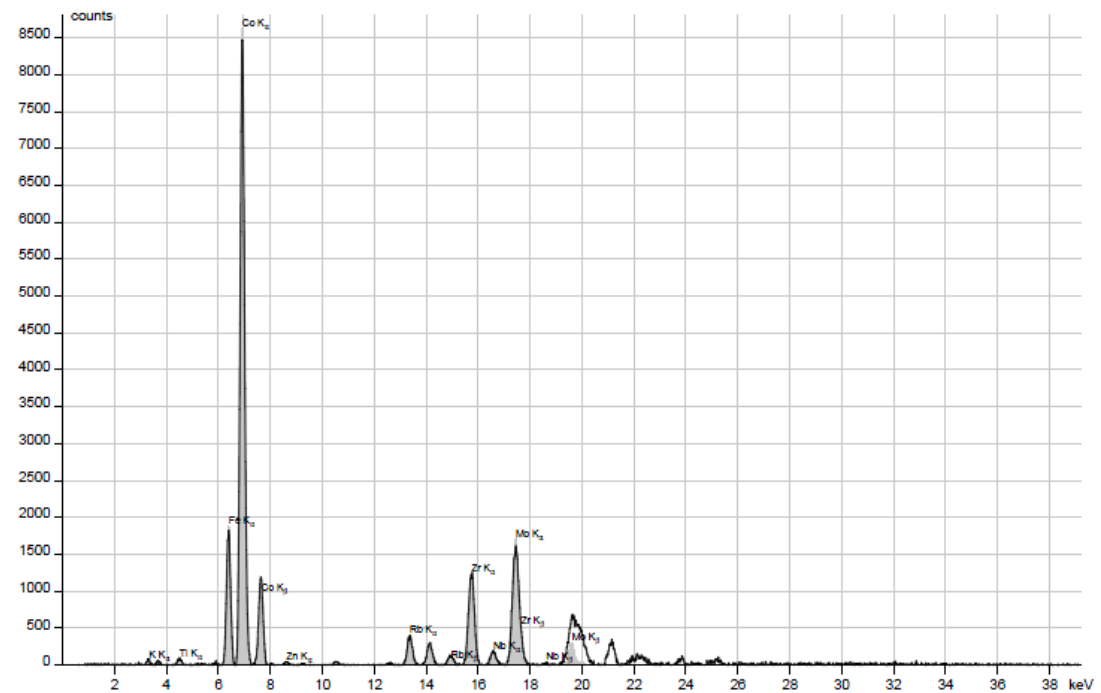
Keramika a  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{FePO}_4$ :







## Keramika a $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{AlPO}_4$ :



SEM HV: 20.00 kV  
SEM MAG: 203 x  
Det: SE Detector

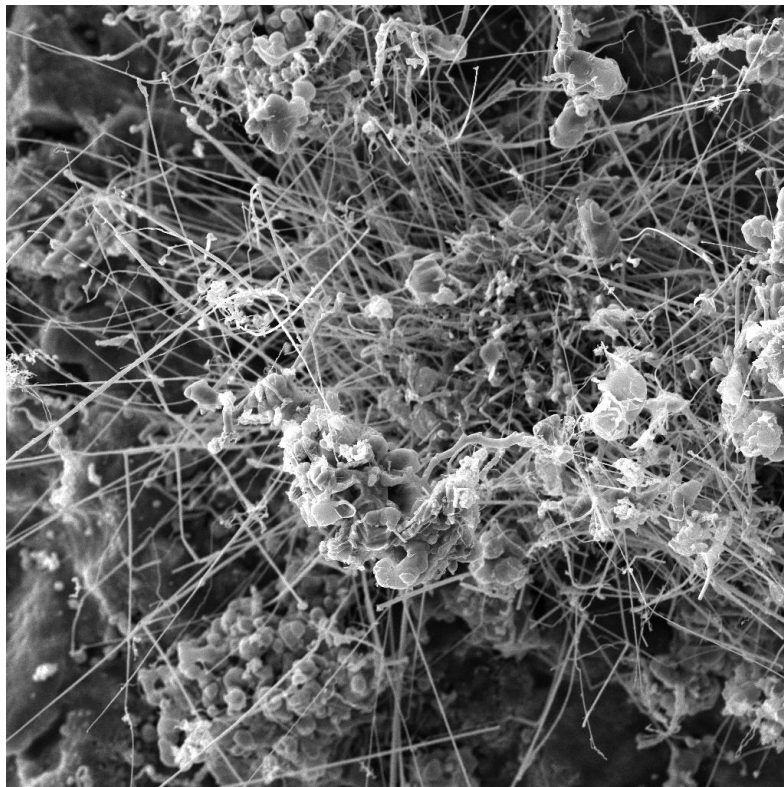
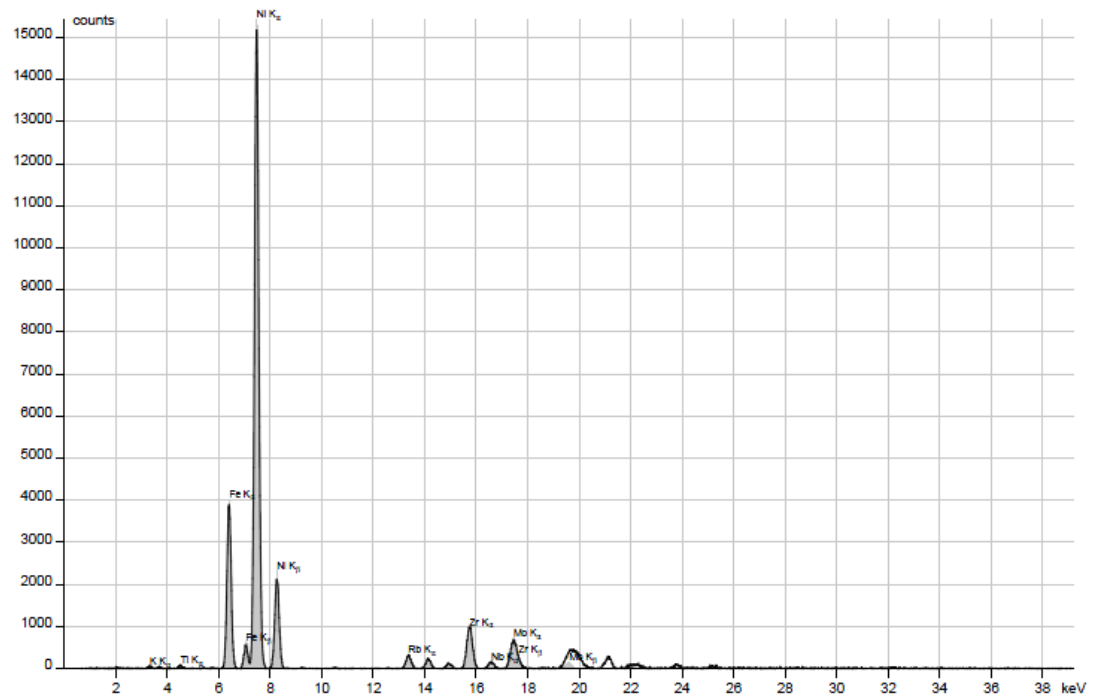
WD: 9.4336 mm  
Date(m/d/y): 05/04/12

200  $\mu\text{m}$

VEGA\\ TESCAN

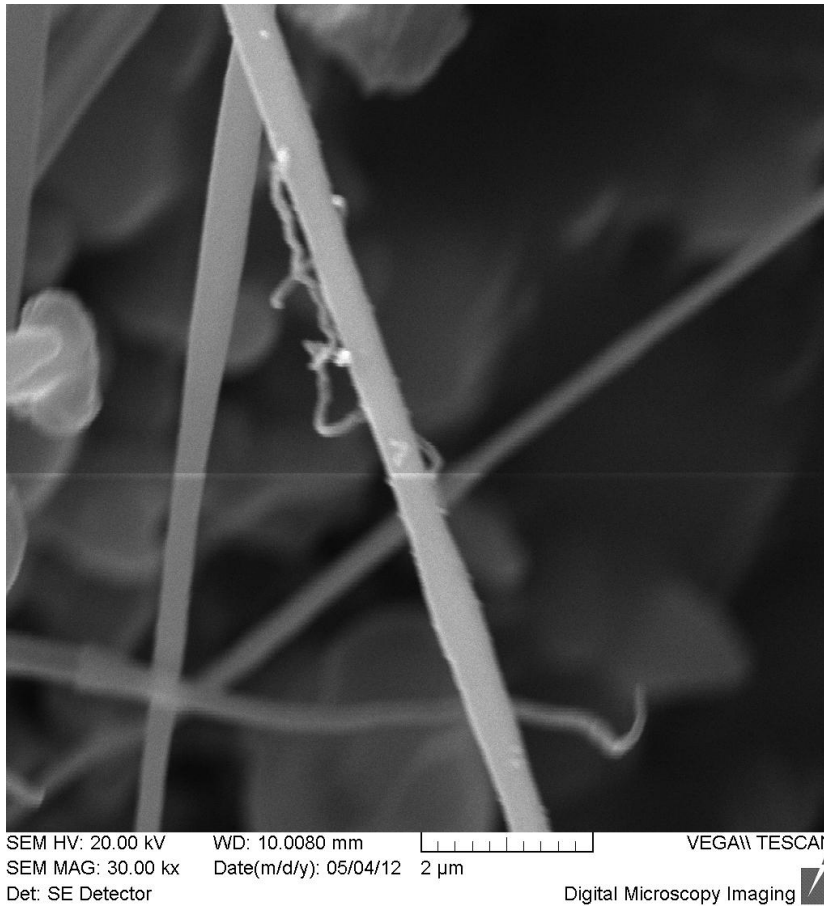
Digital Microscopy Imaging

## Keramika a $\text{FePO}_4 + \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ :

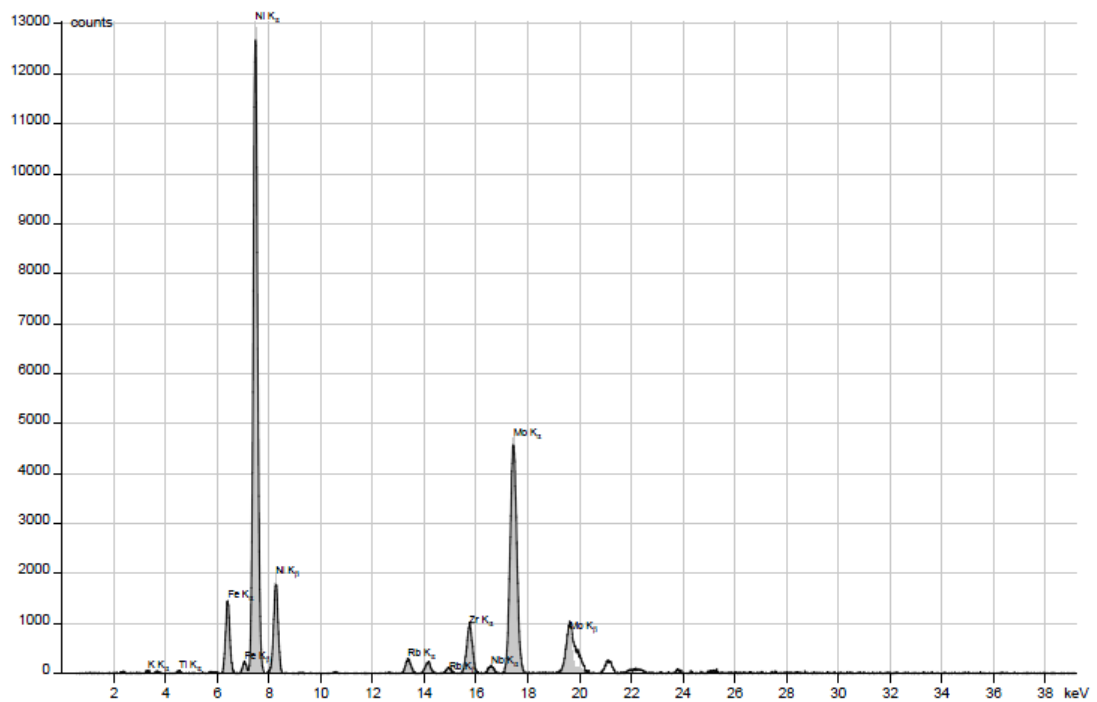


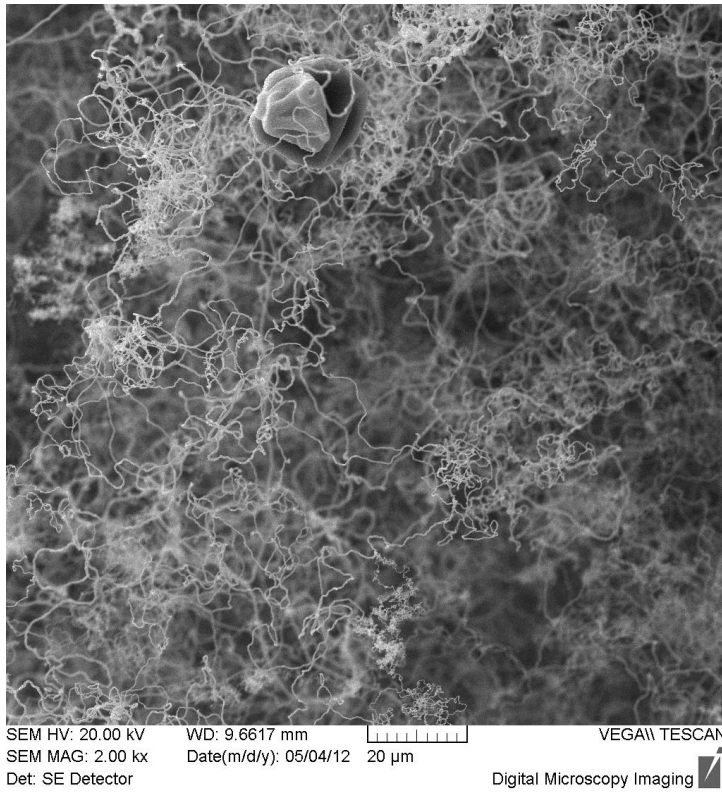
SEM HV: 20.00 kV WD: 9.9587 mm VEGA\\ TESCAN  
 SEM MAG: 1.76 kx Date(m/d/y): 05/04/12 50 μm  
 Det: SE Detector Digital Microscopy Imaging



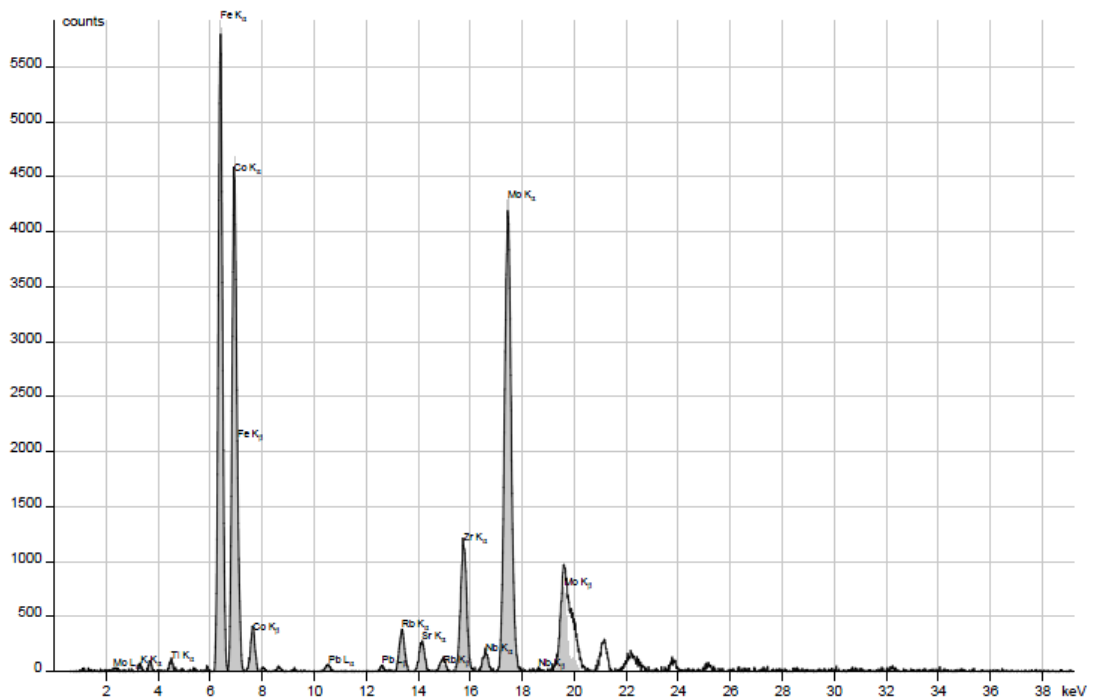


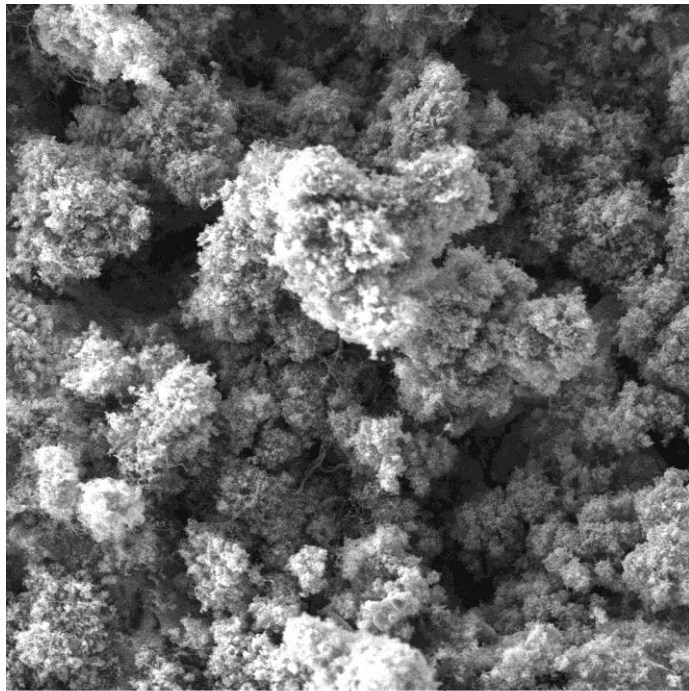
## Keramika a $\text{AlPO}_4 + \text{Ni}_3\text{PO}_4$ :



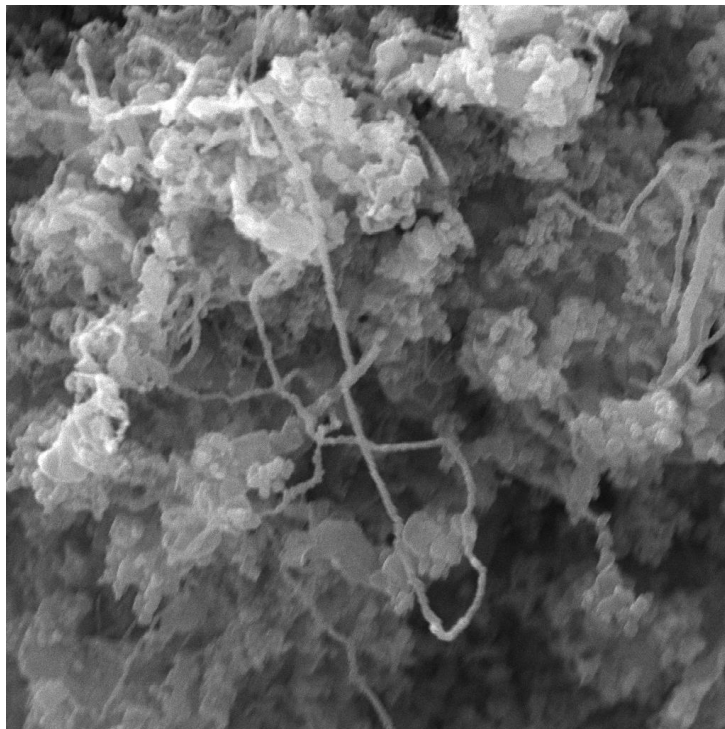


## Keramika a $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ :



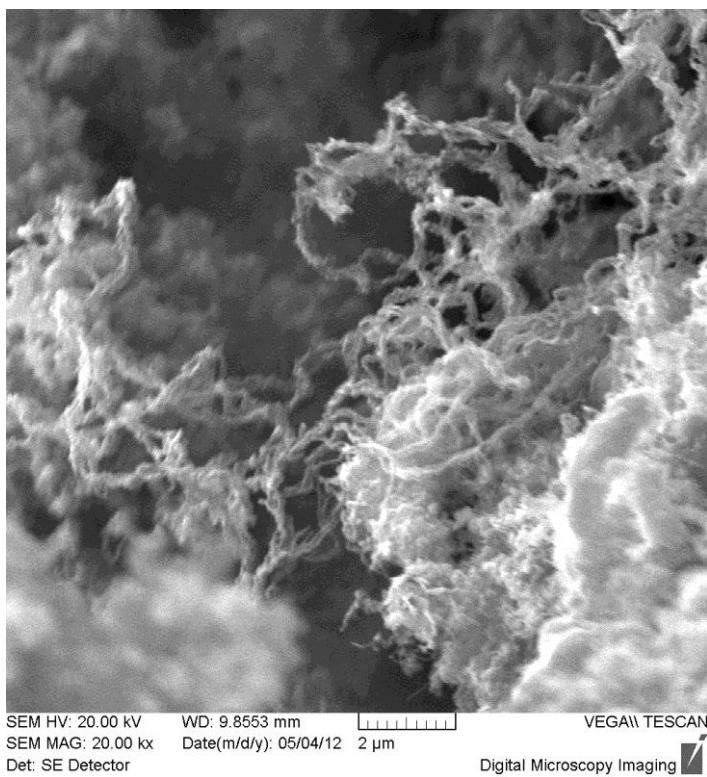
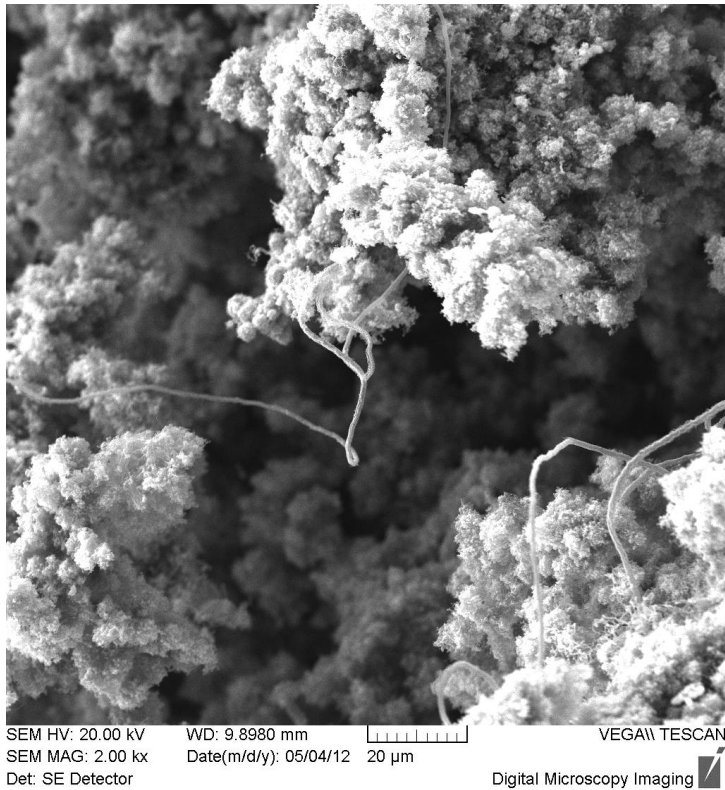


SEM HV: 20.00 kV WD: 10.9050 mm VEGA\\ TESCAN  
 SEM MAG: 2.00 kx Date(m/d/y): 05/04/12 20 µm  
 Det: SE Detector Digital Microscopy Imaging

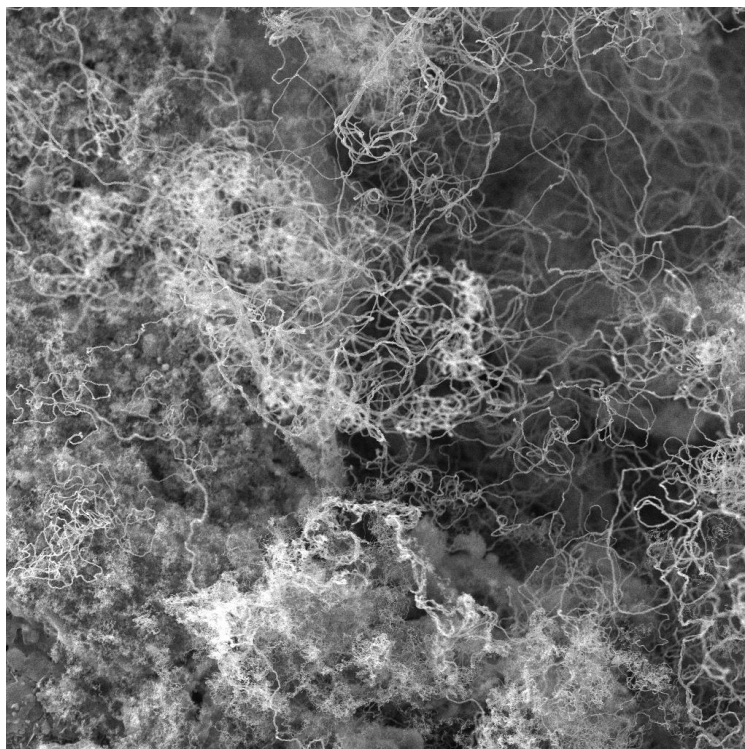
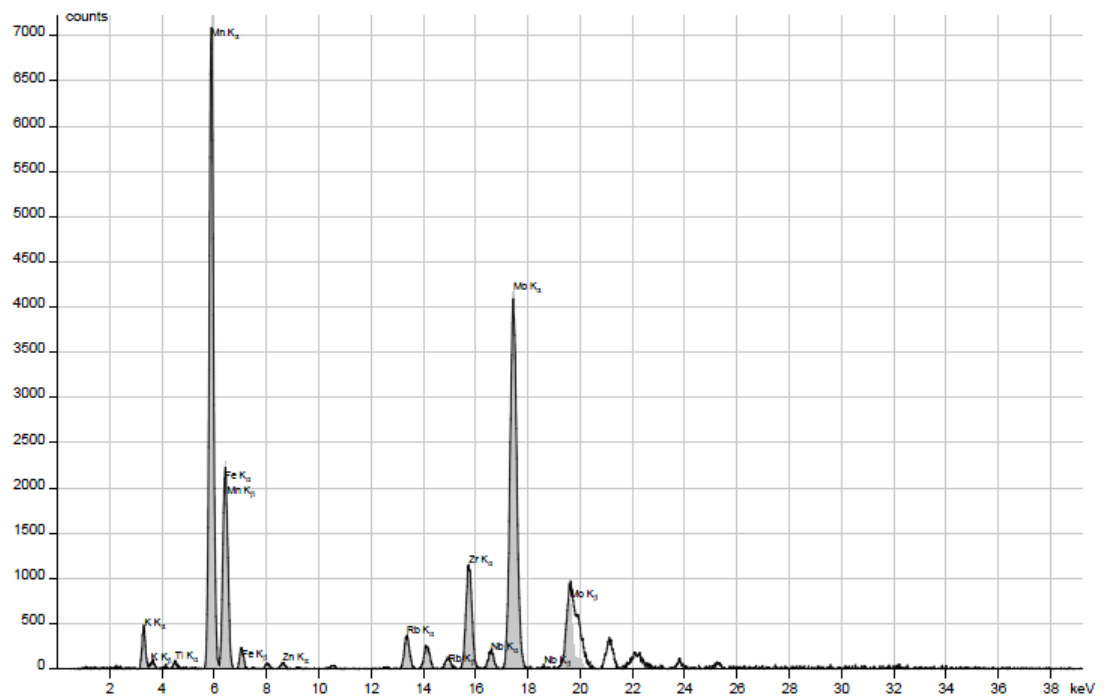


SEM HV: 20.00 kV WD: 10.9050 mm VEGA\\ TESCAN  
 SEM MAG: 20.00 kx Date(m/d/y): 05/04/12 2 µm  
 Det: SE Detector Digital Microscopy Imaging

## Keramika a $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ :



## Keramika a MnO<sub>2</sub>:



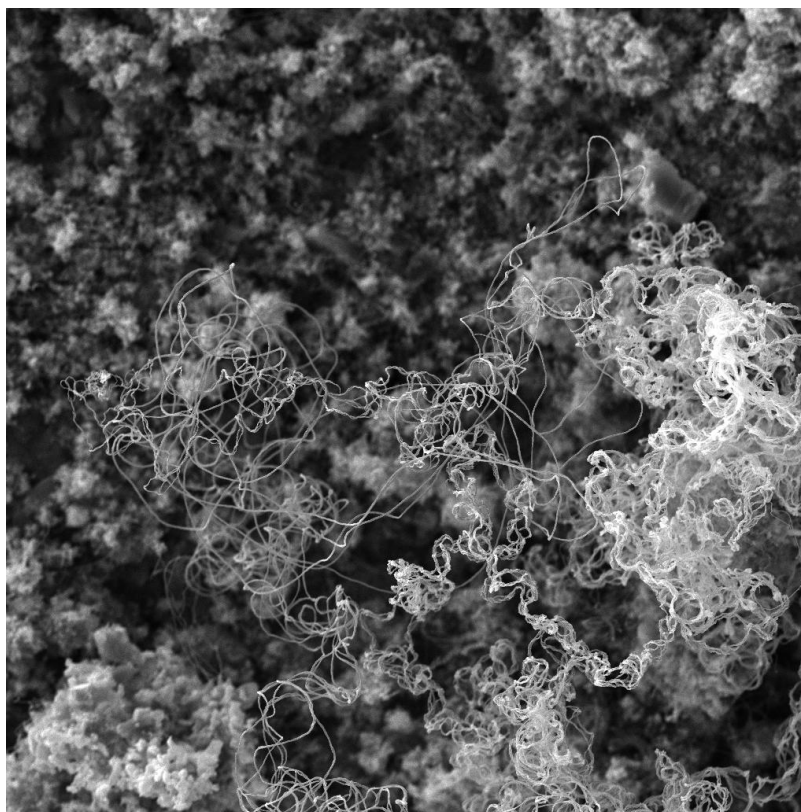
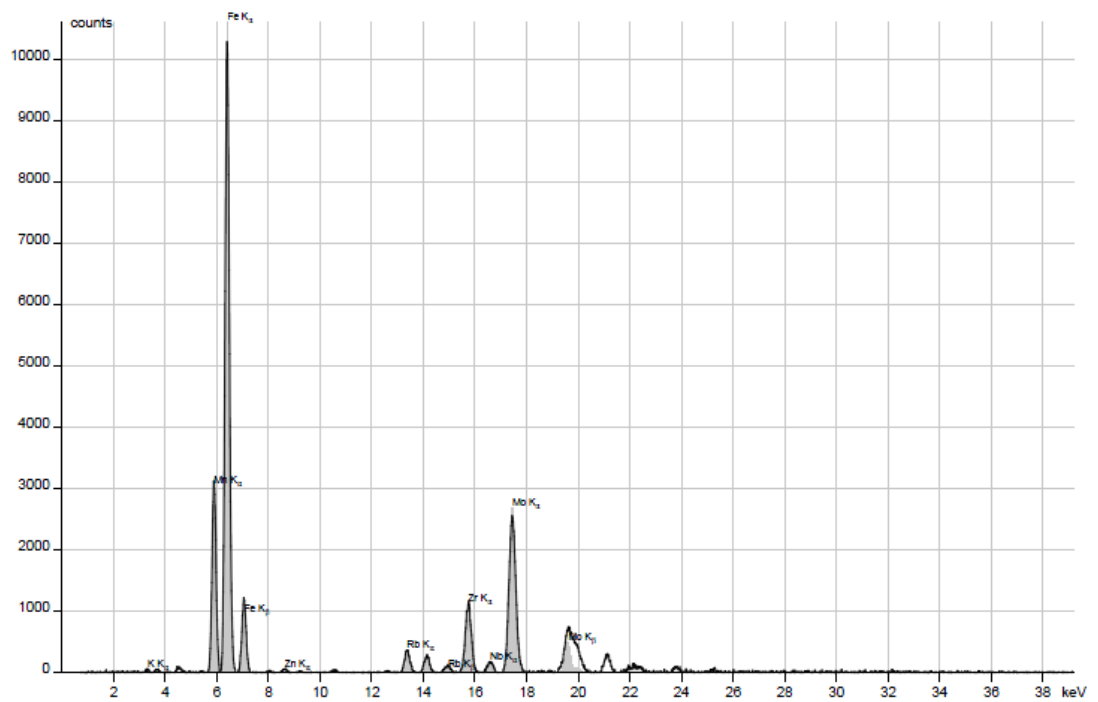
SEM HV: 20.00 kV WD: 9.8641 mm  
SEM MAG: 2.00 kx Date(m/d/y): 05/04/12  
Det: SE Detector

20 μm

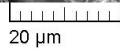
VEGA\\ TESCAN  
Digital Microscopy Imaging



## Keramika a $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ :

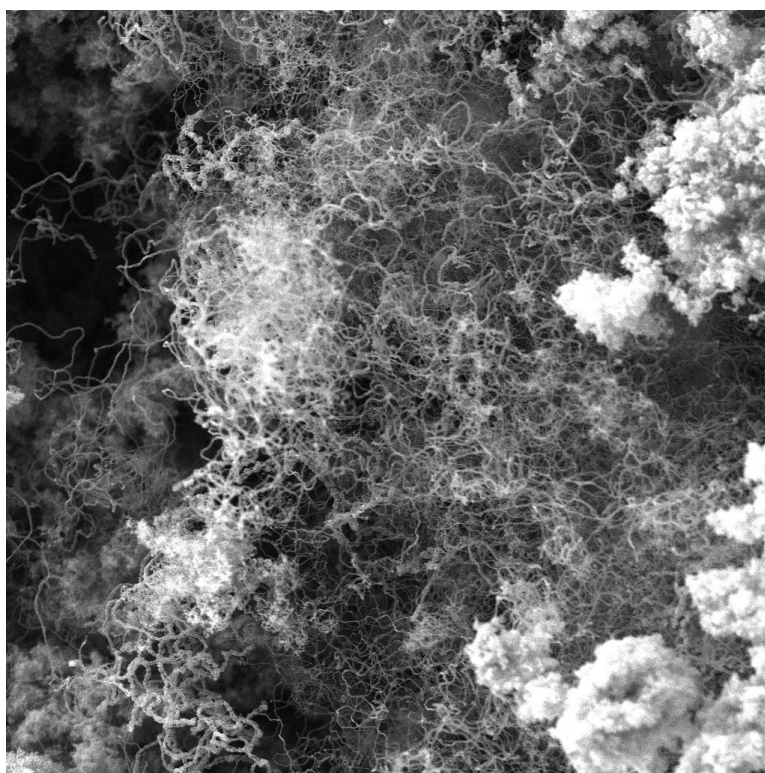
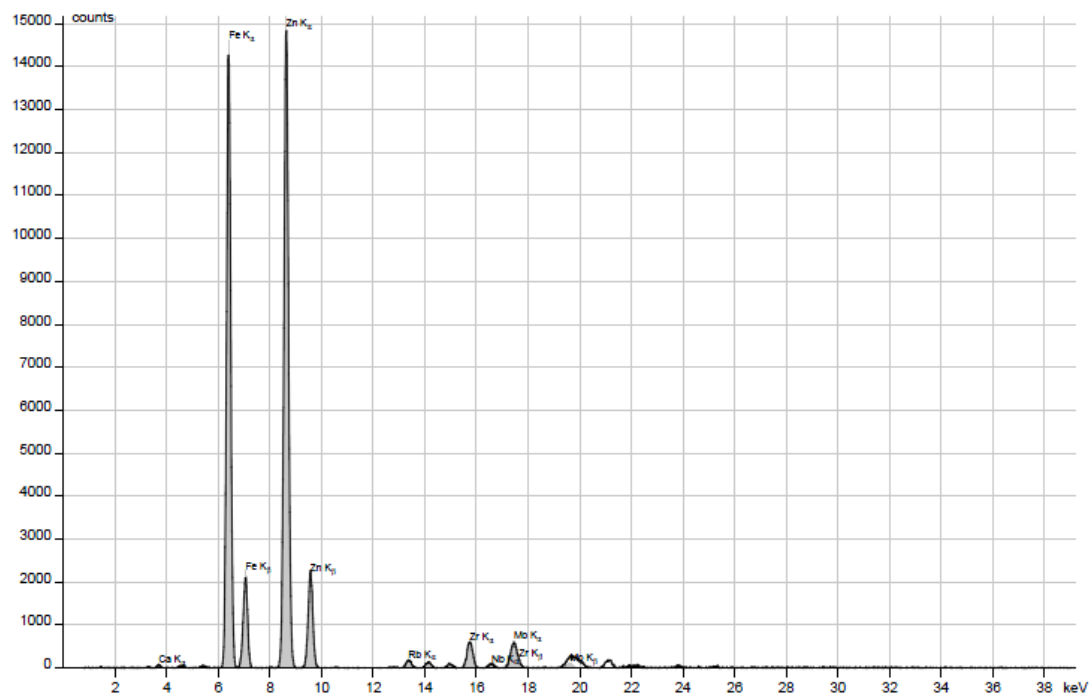


SEM HV: 20.00 kV WD: 10.1150 mm  
SEM MAG: 2.00 kx Date(m/d/y): 05/04/12  
Det: SE Detector



VEGA\\ TESCAN  
Digital Microscopy Imaging

## Keramika a $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ :



SEM HV: 20.00 kV  
SEM MAG: 2.00 kx  
Det: SE Detector

WD: 9.8660 mm  
Date(m/d/y): 05/04/12



VEGA\\ TESCAN

Digital Microscopy Imaging

